UNIVERSITÉ DE LAUSANNE - FACULTÉ DES SCIENCES

Etude de la formation et des réarrangements des carbènes et nitrènes

Thèse de doctorat

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Lausanne

par

RAYMOND RENÉ HARDER
Ingénieur-chimiste EPFL

1976

Epalinges
Imprimerie La Concorde
1978

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE - FACULTÉ DES SCIENCES

Etude de la formation et des réarrangements des carbènes et nitrènes

Thèse de doctorat

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Lausanne

par

RAYMOND RENÉ HARDER
Ingénieur-chimiste EPFL

Epalinges
Imprimerie La Concorde
1978

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM C. Wentrup, privat-docent, directeur de thèse, P. Vogel, expert, et A. Delessert, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

M. Raymond Harder, ingénieur-chimiste diplômé de l'EPFL,

intitulée "Etude de la formation et des réarrangements des carbènes et des nitrènes"

Lausanne, le 22 novembre 1976

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
André Delessert, vice-doyen

A. Delessert

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été partiellement publié par:
R. Harder et C. Wentrup, J. Amer. chem. Soc. 98, 1259 (1976).
"Pyridylnitrenes. Mechanism of Ring Contraction to cyanopyrroles".

et présenté en partie à l'assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, Neuchâtel, octobre 1974.
R. Harder*, C. Mayor et C. Wentrup: "Les pyridylcarbènes".

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Curt Wentrup, de novembre 1972 à novembre 1976, dans les laboratoires de l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Wentrup de l'intérêt qu'il a témoigné à l'égard de mon travail. Je le remercie de ses conseils et stimulations et de la liberté qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur H. Dahn, directeur de l'Insitut de Chimie Organique, pour les facilités matérielles accordées.

Je remercie Monsieur le Docteur J.-P. Kintzinger et Monsieur D. Berner de leur collaboration pour les spectres RMN de proton et carbone 13, et Monsieur le Docteur S. Ruzicka de son aide et de ses conseils pour les spectres Raman.

Je remercie tous mes camarades et en particulier Mademoiselle Angelika Damirius, Monsieur le Docteur Claude Mayor et Messieurs Célestin Thétaz et Nguyen Mong Lân de leur collaboration et de l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Je remercie Monsieur H. Serra pour l'assistance technique qu'il m'a accordée.

TABLE DES MATIERES

		pages
1.	Introduction	
1.1.	Réarrangements carbène-carbène	
1.1.1.	Réactions en solution	1
1.1.2.	Réactions en phase gazeuse	2
1.1.3.	Mécanismes des réarrangements carbène-carbène	5
1.2.	Réarrangements carbène-nitrène	
1.2.1.	l'interconversion pyridylcarbène-2 - phénylnitrène	9
1.2.2.	l'interconversion méthylpyridyl-2 carbène - toluylnitrène	10
1.3.	Réarrangements nitrène-nitrène	12
1.4.	Réarrangements thermiques et photochimiques des sydnones, 2H-azirines et oxazolinones	
1.4.1.	Sydnones	15
1.4.2.	2H-azirines	18
1.4.3.	Oxazolinones	20
1.5.	Réactivité carbènoïque des isocyanures	21
1.6.	But du travail	24
2.	Interconversion thermique carbène-nitrène	
2.1.	Activation chimique dans la contraction du phénylnitrène	
2.1.1.	Résultats	25
2.1.2.	Discussion des résultats	29
2.1.3.	Conclusions	36
2.2.	Activation chimique dans la contraction de l'o-toluylnitrène	
2.2.1.	Résultats	38
2.2.2.	Discussion des résultats	40
2.2.3.	Conclusions	43
3.	Interconversion nitrène-nitrène	
3.1.	Mécanismes de la contraction du cycle en cyanopyrroles d'un pyridylnitrène	

		pages
3.1.1.	Résultats	44
3.1.2.	Discussion des résultats	52
3.1.3.	Conclusions	55
4.	Pyrolyses des sydnones, 2H-azirine et oxazolinones	
4.1.	Résultats	56
4.2.	Discussion des résultats	60
5.	Contribution à l'étude des O-esters de l'acide fulminique	
5.1.	Résultats	64
5.2.	Discussion des résultats	69
6.	Conclusions générales	73
7.	Partie expérimentale	
7.1.	Généralités	74
7.2.	Interconversion carbène-nitrène	
7.2.1.	Synthèses des précurseurs et produits de référence	77
7.2.2.	Pyrolyses	85
7.3.	Interconversion nitrène-nitrène	
7.3.1.	Synthèses des précurseurs	89
7.3.2.	Pyrolyses	91
7.4.	Pyrolyses des sydnones, 2H-azirine et oxazolinones	
7.4.1.	Synthèses des précurseurs	94
7.4.2.	Pyrolyses	100

pages

7.5. Contribution à l'étude des O-esters de l'acide fulminique

7.5.1. Synthèses des précurseurs et produits de référence 102

8. Bibliographie 114

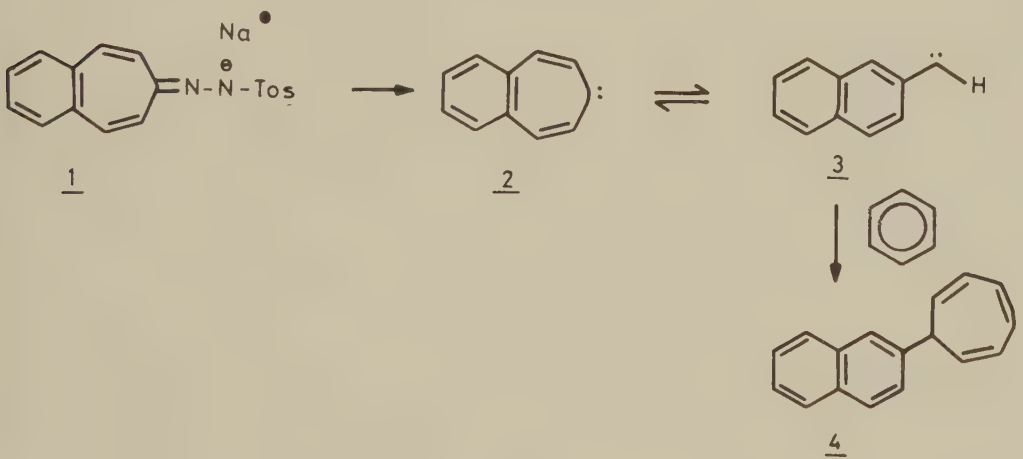
9. Résumé 121

1. INTRODUCTION

1.1. Réarrangements carbène-carbène

1.1.1. Réactions en solution

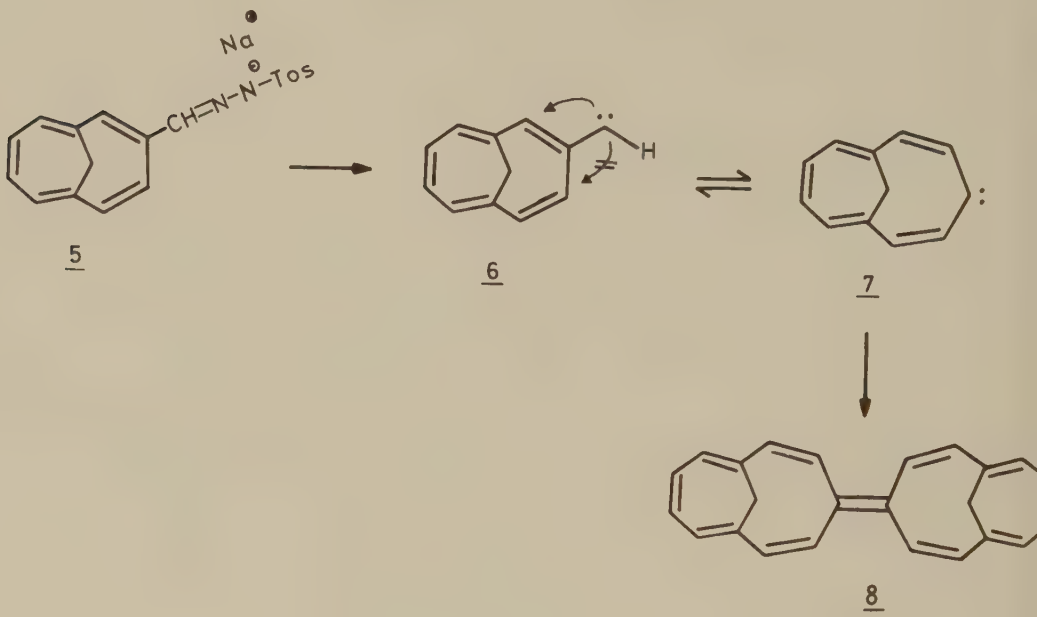
En solution les carbènes réagissent principalement dans des réactions intermoléculaires d'insertion et d'addition avec le solvant. Les réactions intramoléculaires des carbènes, plus particulièrement les réarrangements carbène-carbène, sont beaucoup plus rares. A ce jour, on n'en connaît que quelques exemples. Ainsi Jones [1], en thermolysant dans le benzène à 80° le sel sodique de la tosylhydrazone de la benzotropone 1 a mis en évidence l'existence du naphtylcarbène 3, produit de réarrangement du benzocycloheptatriènylidène 2. L'intermédiaire 3 a été détecté par sa réaction avec le solvant. Il forme le naphtylcycloheptatriène 4 dans un rendement de 97 %.



1 2 3 4

Jones et Brinker [2] ont reporté le réarrangement en solution d'un annulènylcarbène en photolysant à - 70° dans le diglyme le sel sodique de la tosylhydrazone du formyl-3 méthano-1,6 annulène [10] 5. Le méthanoannulènylcarbène 6 formé se réarrange

en une de ses deux isomères possibles le méthanoannulènylidène 7, qui dimérise en fulvalène 8 dans un rendement de 17 %.

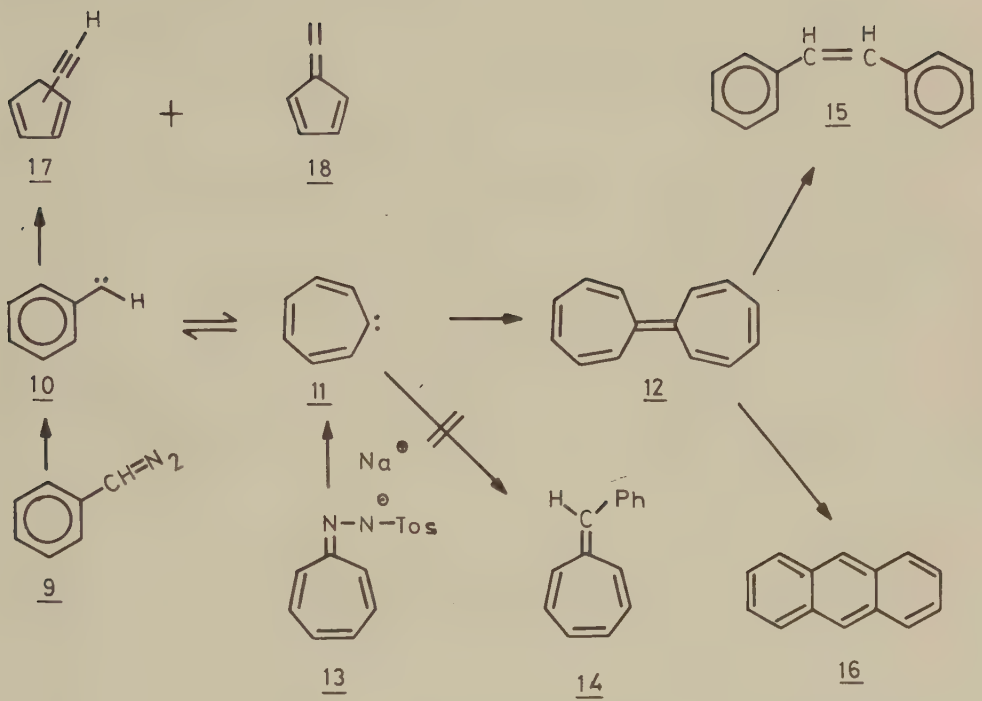


5 6 7 8

Le réarrangement du phénylcarbène 10 en cycloheptatriènylidène 11 n'a jamais été observé en solution. Cette impossibilité pour le phénylcarbène de s'expandre est probablement due à la réaction compétitive d'insertion avec le solvant. C'est pourquoi cette réaction d'expansion du cycle n'a lieu que dans la phase gazeuse.

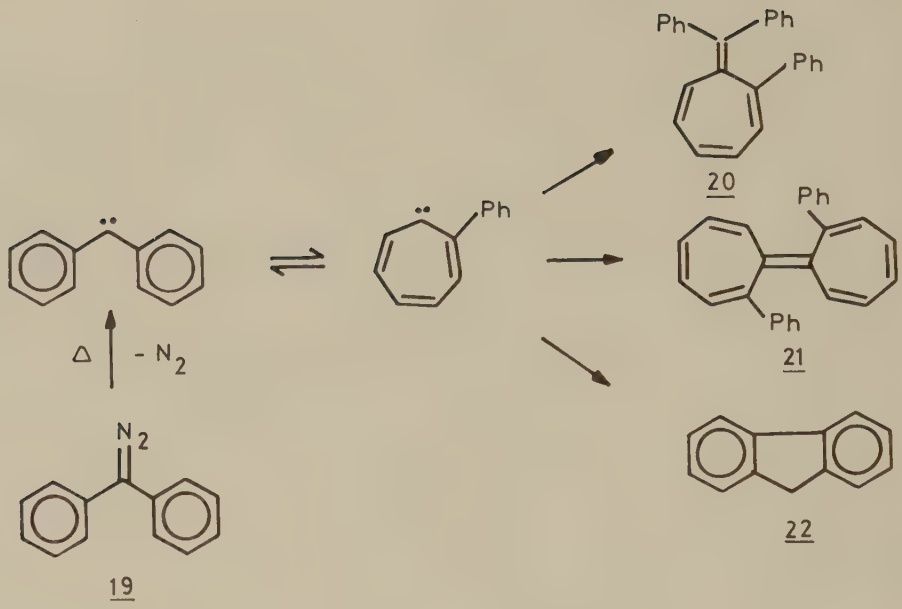
1.1.2. Réactions en phase gazeuse

Le phénylcarbène 10 subit facilement en phase gazeuse le réarrangement en cycloheptatriènylidène 11 dans un domaine de température de 250 à 600° [3 a-c] . Il forme l'heptafulvalène 12. La présence dans le milieu réactionnel des intermédiaires phénylcarbène et cycloheptatriènylidène pourrait conduire à la formation du phénylheptafulvène 14, il n'a cependant pas été détecté [3 a] . Ceci peut être attribué à la faible concentration du phénylcarbène dans l'équilibre phénylcarbène - cycloheptatriènylidène, ou encore à l'instabilité de 14 dans ces conditions de réaction.

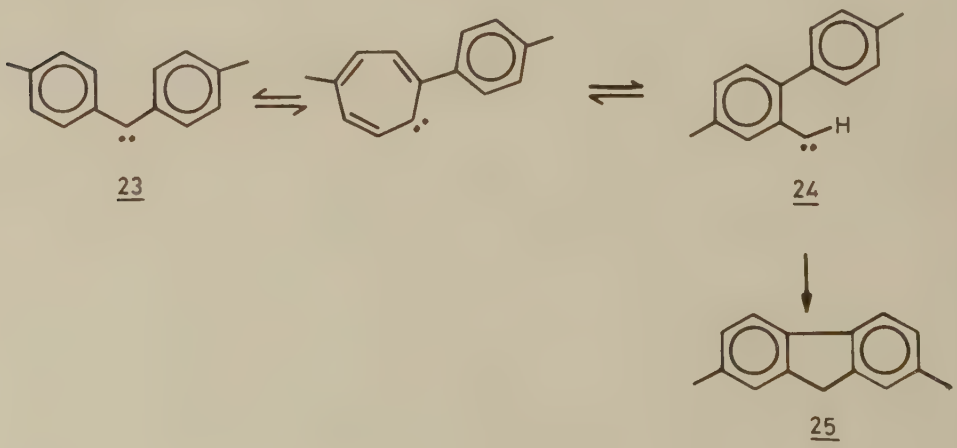


Wentrup [3 c] et Hedaya [3 d] dans le pyrolyse du phénylcarbène et du sel de la tosylhydrazone de la tropone au-dessus de 500°, ont isolé les cis- et trans-stilbène 15 et l'anthracène 16 tous les trois produits de réarrangement de l'heptafulvalène 12. En pyrolysant 9 à 900° et 0.001 mm de Hg, ils obtiennent à côté des produits déjà identifiés, un mélange liquide constitué de benzène, toluène, fulvènallène 18 et éthyncyclopentadiène 17.

La pyrolyse du diphényldiazométhane 19 [4] forme le triphénylheptafulvène 20, le diphénylheptafulvalène 21 et le fluorène 22.

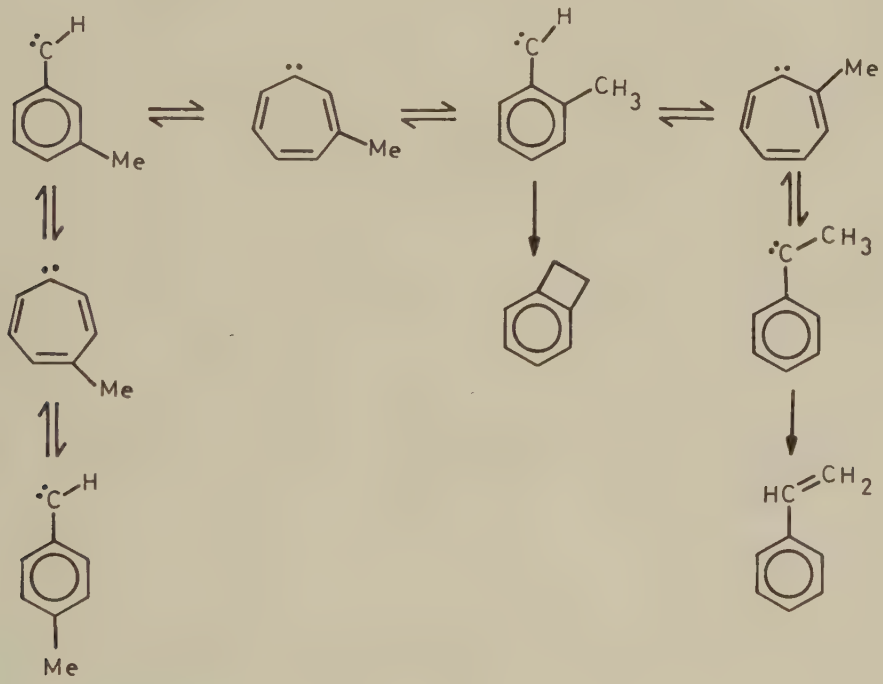


Wentrup [3 c], pour expliquer la formation du fluorène a proposé un mécanisme déjà mentionné lors des interconversions des pyridylcarbènes et des phénylnitrènes [5][6]. Il consiste en une séquence de deux réarrangements carbène-carbène. La pyrolyse à 500-800° du p,p'-ditoluyldiazométhane, précurseur de 23, donne 75 % de diméthyl-2,7 fluorène 25 qui est la seule isomère fluorène détectée dans les produits de pyrolyse.



Ces résultats démontrent que l'interconversion phénylcarbène - cycloheptatriènylidène prend effectivement place, l'équilibre étant déplacé favorablement du côté du carbène 24 trappé par insertion C-H intramoléculaire.

La pyrolyse à 250° du sel sodique de la tosylhydrazone de la p-méthyl-benzaldéhyde [3 a] donne le diméthylheptafulvalène. Par contre, les pyrolyses à de plus hautes températures (420-700°) des o-,m- et p-méthylphényldiazométhane [7] forment le benzocyclobutène et le styrène dans des rendements supérieurs à 50 %. La formation de ces produits s'explique elle aussi par une séquence de réarrangements carbène-carbène:



1.1.3. Mécanismes des réarrangements carbène-carbène

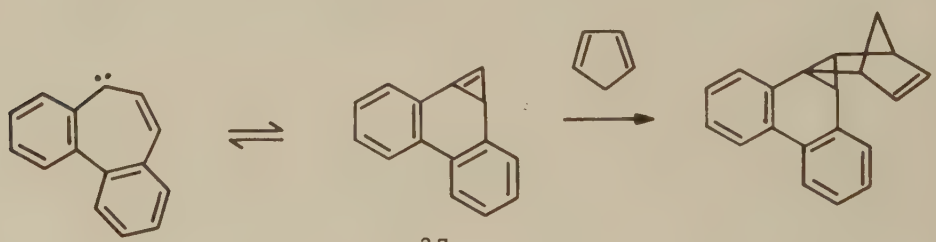
L'existence ou non d'un intermédiaire bicyclique reste un point important dans l'élucidation du mécanisme des réarrangements.

On peut envisager deux voies différentes.
1) la conversion du carbène en cyclopropène, suivie d'une ouverture du cycle pour donner le cycloheptatriènylidène:

26

2) la conversion directe du carbène en cycloheptatriènylidène selon un processus concerté semblable au réarrangement de Wolff:

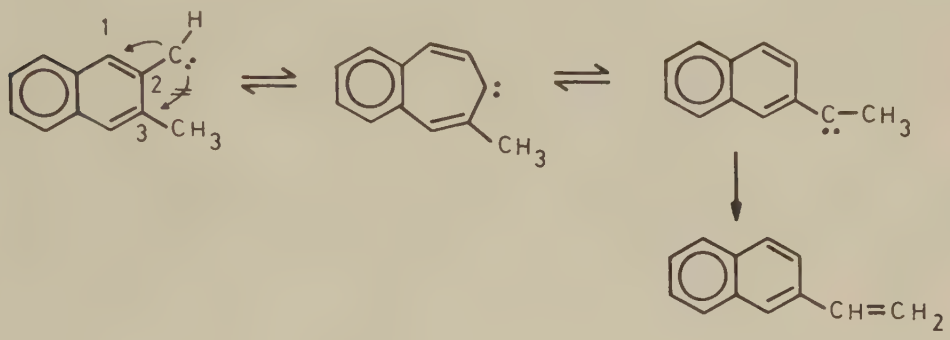
Des intermédiaires bicycloheptatrièniques 27, lorsqu'ils étaient stabilisés par annellation, ont été trappés par Coburn et Jones [8]:



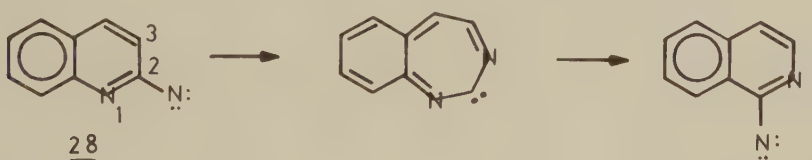
27

On connaît des exemples de réarrangement dans lesquels l'existence d'intermédiaires dérivés de 26 est fortement improbable [9]. Néanmoins, les calculs CNDO/2 et " Extended Hückel " [10] indiquent que le carbone carbènique du phénylcarbène comme l'azote du phénylnitrène doit se déplacer hors du plan du cycle benzènique dans le chemin d'énergie minimale conduisant au cycloheptatriènylidène. Par conséquent l'état de transition devrait structurellement ressembler à 26.

Jones [11] a étudié les réarrangements d'une série de naphtylcarbènes substitués. Selon lui les carbènes électrophiles dont l'orbitale p vacante est conjuguée au système π suivraient le mécanisme 1, favorisé par les doubles liaisons ayant l'indice le plus élevé. Ses travaux mettent en évidence exclusivement le réarrangement avec la liaison 1,2 qui possède le caractère de double liaison le plus prononcé:



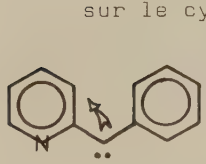
Ce résultat contraste avec le fait que le quinolylnitrène-2 28 réarrange en isoquinolylnitrène-1 29 par migration du carbone C3 vers le nitrène par rupture de la liaison C2-C3 [12]. Ce mécanisme différent de celui proposé par Jones [11] pourraît être comparé au réarrangement de Wolff:



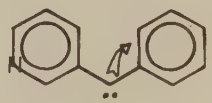
28 29

Wentrup, Mayor et Nguyen Mong Lân [13 a, b] ont mis en évidence que les arylcarbènes dans leur réarrangement intramoléculaire d'expansion manifestaient des comportements électrophiles et nucléophiles.

Ils ont étudié la régiosélectivité des expansions des cycles dans les diarylcarbènes 30-33. L'expansion du carbène ne peut pas être considérée comme une addition ou une substitution électrophile, car le benzène est plus enclin à subir des substitutions électrophiles que la pyridine. Les ordres de liaisons ne peuvent pas présenter un argument suffisant, car ils apparaissent identiques aussi bien dans le benzène que dans la pyridine. Les carbènes 31 et 32 montrent des sélectivités opposées. Cette sélectivité peut s'expliquer en termes d'une attaque synergique électrophile et nucléophile du carbène sur le cycle aromatique.

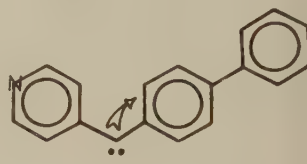


30



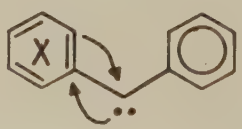
31

32



33

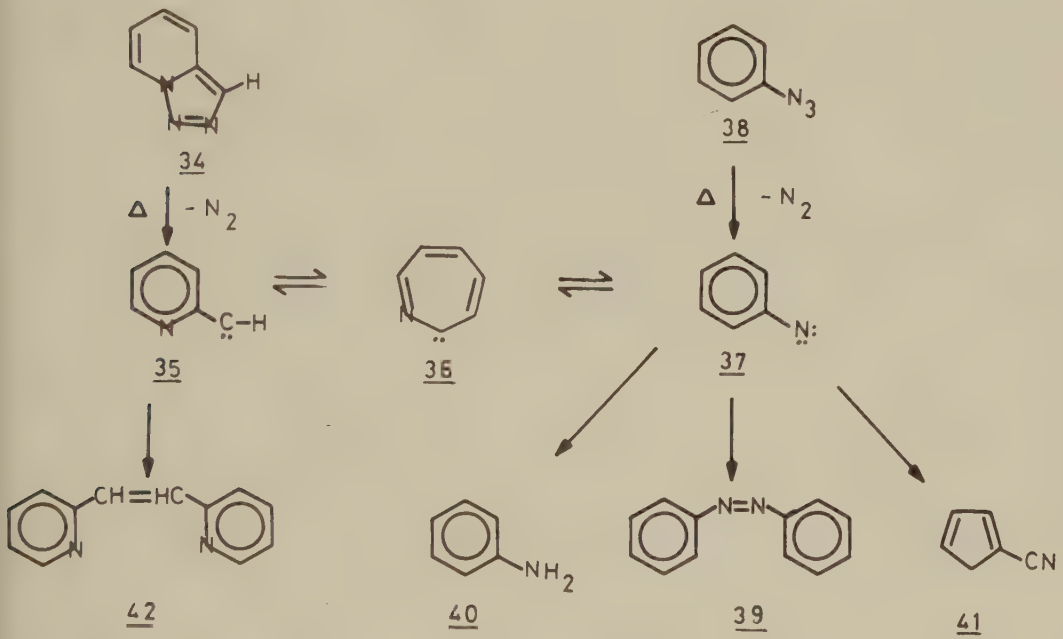
Les électrons σ du carbène réagissent avec l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (" lowest unoccupied molecular orbital ", LUMO) du cycle le plus électrophile. L'orbitale p vide du carbène réagit avec l'orbitale moléculaire occupée la plus haute du même cycle (" highest occupied molecular orbital ", HOMO).
Ainsi l'expansion sera favorisée par une LUMO de basse énergie possédant le coefficient le plus élevé sur la position carbènique et par une HOMO possédant une grande densité électronique en position ortho du carbène. Conformément à cette hypothèse, la régiosélectivité dans 32 est inversée lorsqu'on remplace le groupe phényle par un groupe biphényle possédant une LUMO basse en énergie 33 [13 b] .



1.2. Réarrangements carbène-nitrène

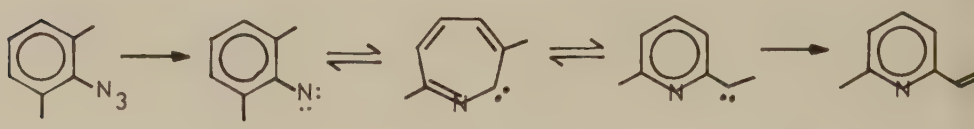
1.2.1. Interconversion pyridylcarbène-2 - phénylnitrène

En pyrolysant à 500° et 0.04 mm de Hg la v-triazolo[1,5-a]pyridine 34, Crow et Wentrup [5][14] ont observé la formation de produits identiques à ceux obtenus dans la pyrolyse de l'azoture de phényle 38. C'est à dire l'azobenzène 39 (77 %) et l'aniline 40 (4 %). Ils obtinrent également quelques 1 à 3 % de di(pyridyl-2)-1,2 éthylène 42:



Ce fut la première preuve de l'existence d'une interconversion pyridylcarbène-2 35 - phénylnitrène 37. L'observation de 42 est une évidence pour l'intermédiaire hypothétique 35.
Par contre le carbène engendré à partir de la triazolopyridine 43 se stabilise par insertion dans la liaison C-H et forme la vinyl-2 pyridine 44.

La pyrolyse de l'azoture du diméthyl-2,6 phényle donne la vinyl-2 méthyl-6 pyridine 57, mettant ainsi en évidence l'isomérisation inverse du phénylnitrène 54 en pyridylcarbène-2 55 [15]

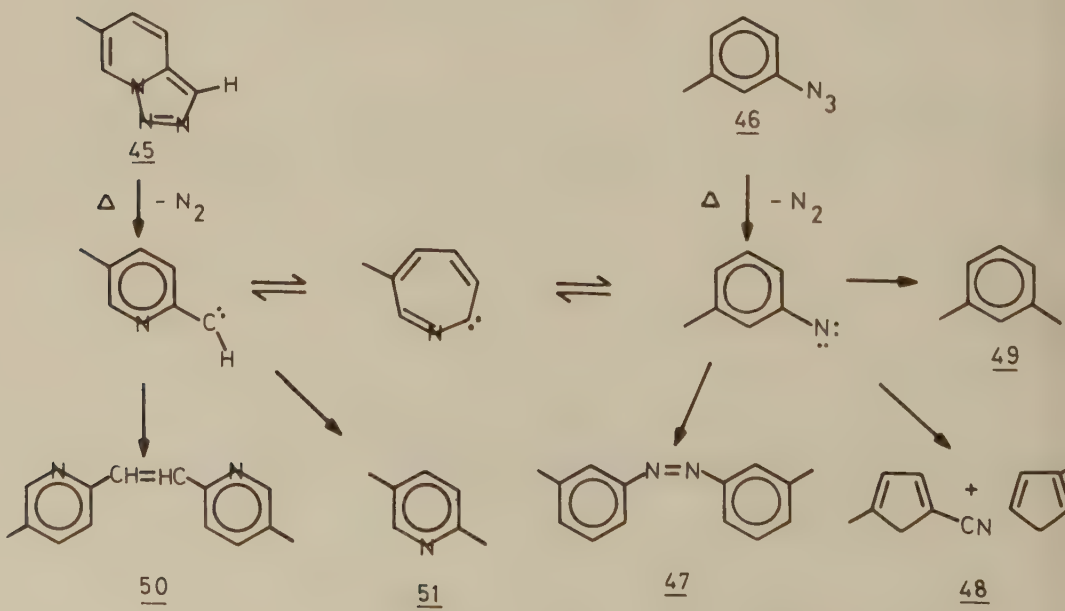


54 55 57

Les rendements en 57 augmentent avec la température et une diminition de la pression. On en obtient 8 % à 900° et 0.002 mm de Hg.

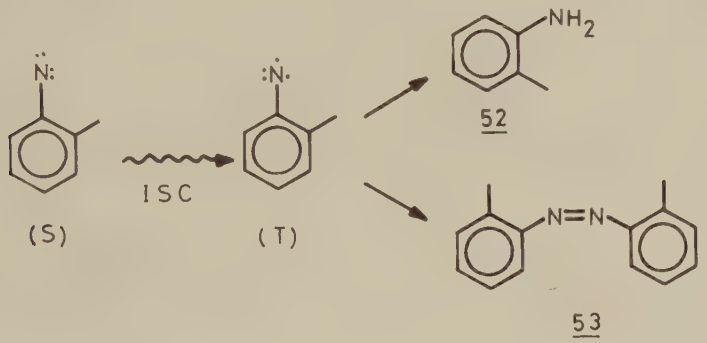
1.2.2. Interconversion méthylpyridylcarbène-2 - toluylnitrène

Crow et Wentrup [5] [16] [17] [18] ont reporté les pyrolyes en phase gazeuse d'azotures de phényles substitués (R=Me, m,p) et de la méthyl-6 v-triazolo[1,5-a]pyridine 45. Ils obtiennent un mélange complexe de substances qui contient notamment les produits de contraction des nitrènes, les cyano-1 cyclopentadiènes.

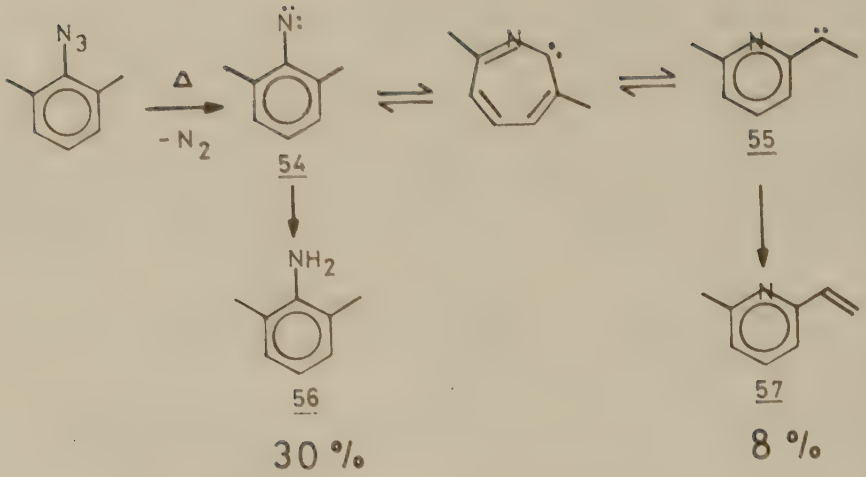


45 46 49 50 51 47 48

Il n'a pas été possible d'obtenir de cyanocyclopentadiènes à partir de l'azoture de l'ortho-toluyle. Les seules substances formées étant l'ortho-toluidine 52 et l'o,o'-azotoluène 53. Tous les deux sont des produits caractéristiques de l'o-toluylnitrène désactivé en son état triplet (" intersystem crossing ", ISC).



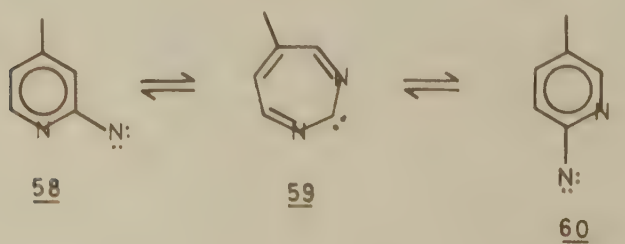
La pyrolyse de 45 à 300° et 0.1 mm de Hg donne 80 % de m,m'-azotoluène 47 et 4 % de m-toluidine 49. A 800° et 0.1 mm de Hg elle donne un mélange de produits identique à celui obtenu à partir de l'azoture de m-toluyle 46 à 450° et 1 mm de Hg. La complexité de ces mélanges s'explique par la présence imprévue dans la phase gazeuse, de migrations de groupes, de fragmentations et d'expansion de cycle. La prédominance des produits de réactions du nitrène (azotoluène notamment) est une indication de sa plus grande stabilité thermodynamique, comparée à celle du pyridylcarbène-2. L'hypothèse d'un contrôle cinétique dans la formation des produits de pyrolyse (formation plus rapide des produits à partir du nitrène) est à écarter parce que dans le cas du diméthyl-2,6 phénylnitrène 54, stériquement encombré, la formation intermoléculaire de produits se trouve défavorisée, privilégiant ainsi le réarrangement en pyridylcarbène-2 55. Malgré cela le produit prédominant est encore un produit du nitrène: 30 % de xylidine-2,6 56 contre 8 % de vinyl-2 méthyl-6 pyridine 57 [15].



Il ressort de ces résultats que l'équilibre carbène-nitrène est déplacé du côté du nitrène.

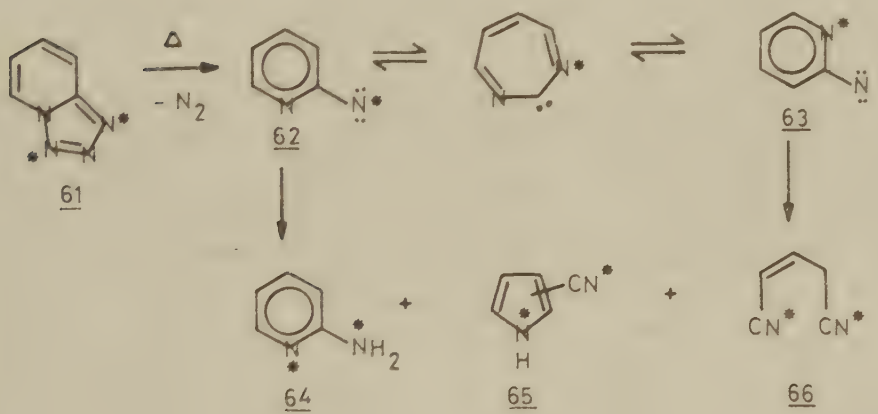
1.3. Réarrangements nitrène - nitrène

Crow et Wentrup [6] en pyrolysant des tétrazolo[1,5-a]pyridines à 380° et 0.005 mm de Hg ont observé la formation de glutacononitriles et d'amino-2 pyridines. Lorsque le précurseur est substitué par un groupe méthyle on observe, à côté des produits attendus, la formation de produits isomères, dans lesquels le groupe méthyle occupe une position différente. Cette distribution particulière s'explique seulement si l'on admet l'existence d'un intermédiaire 59 azepinylidène-2,7 dans lequel les deux azotes sont équivalents. Une étude par marquage avec l'azote ^{15}N confirme cette hypothèse et indique une équivalence à 100 % (" scrambling ") des deux azotes dans le pyridylnitrène-2.



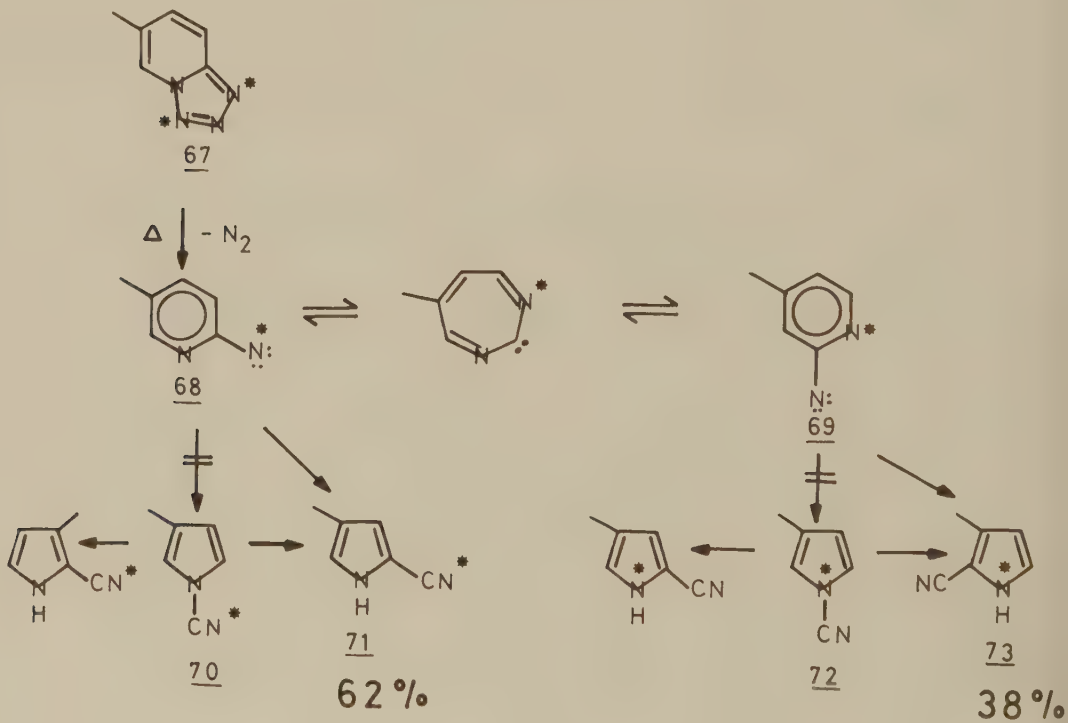
Les nitrènes subissent trois réactions intramoléculaires qui sont l'expansion, la contraction du cycle et l'ouverture en glutacononitrile 66. On trouve également quelques pour cents d'amino-2 pyridine 64, produit d'abstractions d'hydrogènes intermoléculaires. Mis en évidence par marquage avec l'azote ^{15}N [8] a permis de mettre en évidence l'interconversion du pyridylnitrène-2 62 ⇌ 63 avant la formation du produit de contraction, le cyanopyrrole 65 et les amino-2 pyridine 64 et glutacononitrile 66. En se basant sur les résultats du marquage, on peut écrire que les nitrènes 62 et 63 subissent les trois réactions intermoléculaires avec les vitesses relatives:

$$k_{expansion} > k_{contraction} > k_{ouverture}$$



La formation du cyano-3 pyrrole, du point de vue mécanistique, n'est pas d'un grand intérêt car des expériences de contrôle ont montré que les cyano-2 et -3 pyrroles interconvertissaient aux températures élevées [19].

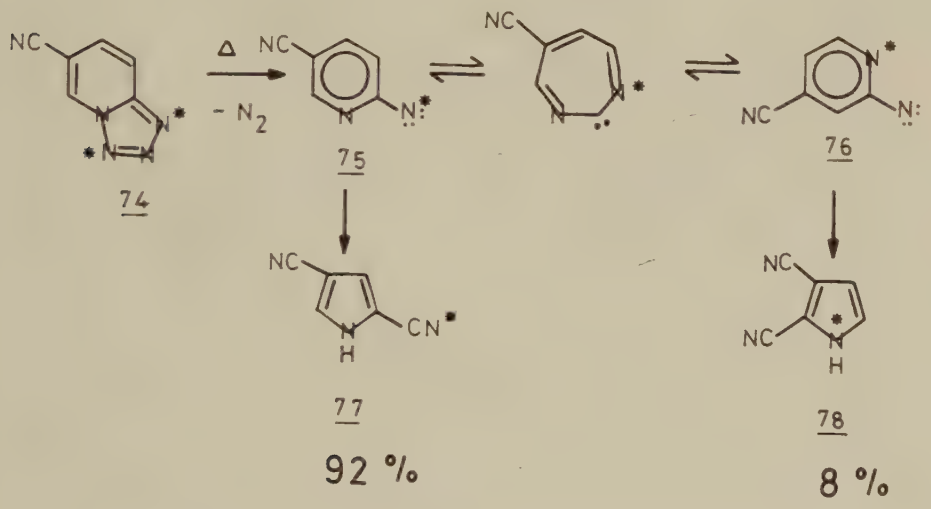
Des pyrolyses de méthyltétrazolo[1,5-a]pyridines indiquent que tous les produits formés le sont après que l'expansion du cycle ait pris place. Une expérience de marquage avec la méthyl-6 tétrazolo[1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N 67 [80] montre que les seuls produits de contraction identifiés sont les cyano-2 méthyl-4 pyrrole 71 marqué exclusivement sur le groupe cyano et le cyano-2 méthyl-3 pyrrole 73 marqué uniquement sur l'azote du cycle, ce qui signifie que les nitrènes 68 et 69 se contractent directement sans passer par les intermédiaires N-cyanopyrroles 70 et 72. Par contre les pyrimidyl- et pirazinylnitrènes forment bien des N-cyanoimidazoles [21][22][23] .



67 68 69 70 71 72 73

Une expérience de marquage analogue effectuée sur la tétrazolo [1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N carbonitrile-6 74 [24] montre que 8 % seulement des dinitriles formés sont marqués sur le cycle pyrrolinique.

Ces 8 % correspondent au dicyano-2,3 pyrrole 78 uniquement. Si l'on compare ces résultats avec ceux du précurseur 67, on constate que le groupe cyano accélère la contraction du cycle ou ralenti l'expansion ou les deux à la fois (8 % de produit de contraction après expansion contre 38 % dans le cas de 67). Les deux effets sont tous les deux plausibles [9] .



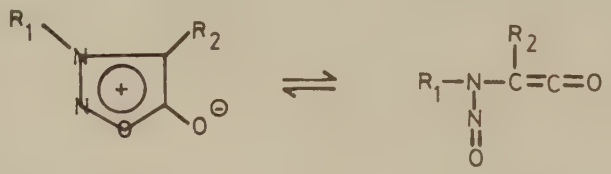
1.4. Réarrangements thermiques et photochimiques des sydnones, 2H-azirines et oxazolinones

L'on peut envisager la formation de nitrènes et/ou carbènes à partir d'autres hétérocycles. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux sydnones, 2H-azirines et oxazolinones.

1.4.1. Sydnones

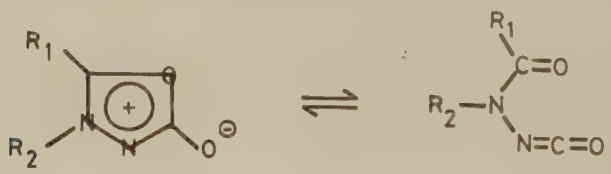
Ollis et Ramsden [25] ont apporté des restrictions au terme de "mésoionique", souvent utilisé à tort dans la littérature.

Selon eux un composé pourra être de façon appropriée appelé mésoionique s'il possède un hétérocycle à 5 membres ne pouvant pas être représenté de façon satisfaisante par une structure covalente ou polaire. Il possède un sextet d'électrons en association avec les 5 atomes compris dans le cycle. Les sydnones ou oxadiazole-1,2,3 ones-5 s'appliquent parfaitement à cette définition. Elles sont représentées de façon générale par la structure 79.



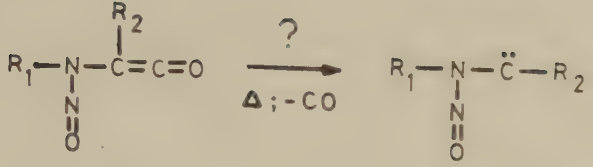
79 80

La possibilité d'un tautomérisme de valence de type 79 ⇌ 80, incluant la formation d'un nitrosocétène 80 a été envisagée, notamment par Baker [26][27] . Il n'existe cependant pas encore d'évidences définitives sur la réalité d'un tel équilibre, bien que des réactions de cycloaddition aient été effectuées sur les isosydnones 81 [28] , prouvant que l'espèce acylaminoisocyanate 82 a bien été formée dans la réaction.



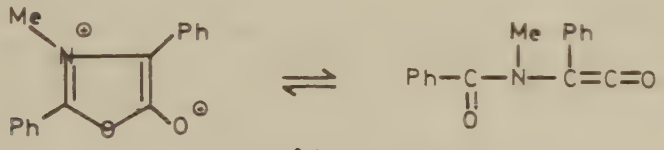
81 82

La tautomère de valence 80 pourrait en phase gazeuse éliminer une molécule d'oxyde de carbone et former une nouvelle espèce de carbène 80 bis encore inconnue à ce jour. Une étude par pyrolyse "éclair" de précurseurs de ce type 80 devrait apporter une réponse à cette hypothèse.



80 80 bis

Huisgen [29] en pyrolysant à 100° dans le xylène le méthyl-3 diphényl-2,4 oxyde-5 oxazolium-1,3 83 obtint des produits de cycloaddition interprétés directment comme incluant la tautomère de valence 84. Des calculs MINDO/3 effectués par Dewar [30] ont montré que la différence d'enthalpie ($\Delta\Delta H_f^o$) entre les isomères 84 et 83 était d'environ 8 kcal/mol.. L'isomère 84 n'a pas pu être observé spectroscopiquement, probablement à cause de sa faible concentration. Ces calculs supportent cependant pleinement l'existence d'un intermédiaire de ce type (même en faible concentration) dans les thermolyses en phase condensée.

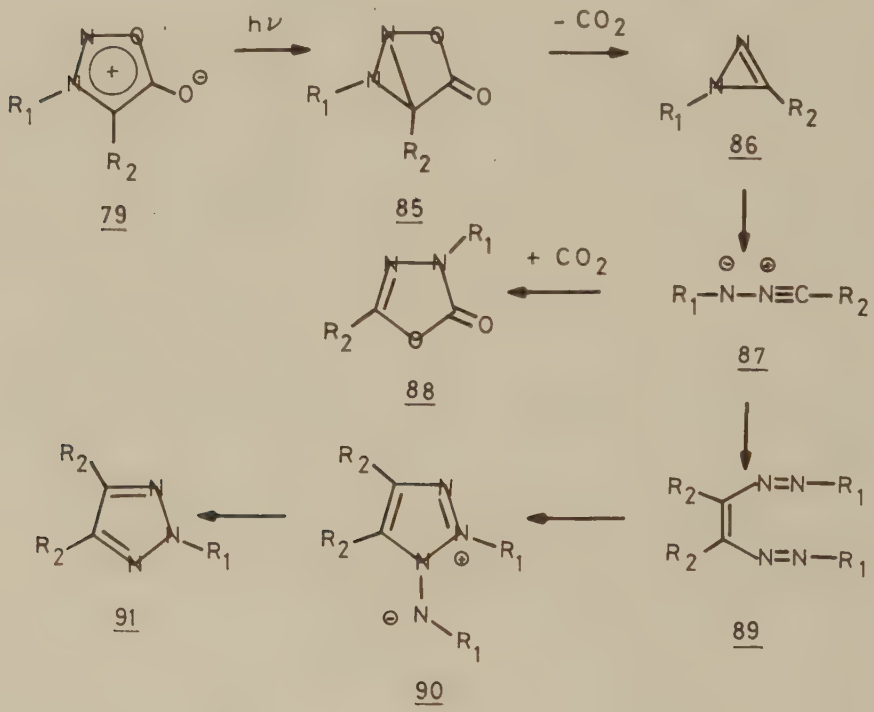


$\Delta\Delta H_f^\circ \cong 8$ kcal/mol.

83 84

A ce jour, les investigations sur la photochimie des sydnones sont assez limitées. Cependant quelques réarrangements caractéristiques ont pu être élucidés. Krauch [31] a irradié la phényl-3 sydnone 79 b (R_1=Ph,R_2=H) dans le benzène. Il obtint un mélange complexe de produits parmi lesquels il a pu isoler la phényl-4 Δ^2-oxadiazoline-1,3,4 one-5 88. Le mécanisme proposé pour sa formation inclut un photoisomère bicyclique 85, une 1H-diazirine 86 et une nitrile-imine dipolaire 87. La photochimie de la

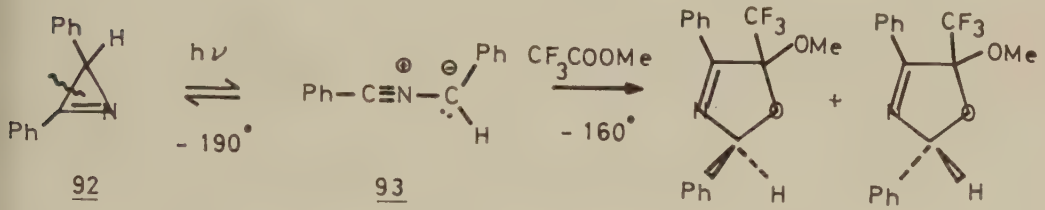
diphényl-3,4 sydnone 79 a (R_1=R_2=Ph) a été sujette à de nombreuses études presque simultanées [32-35]. On observe quelques variations dans les produits de réaction, mais la formation du triphényl-2,4,5 triazole-1,2,3 91 (R_1=R_2=Ph) a généralement été observée. Elle s'explique par une dimérisation de la nitrile-imine 87.



1.4.2. 2H-azirines

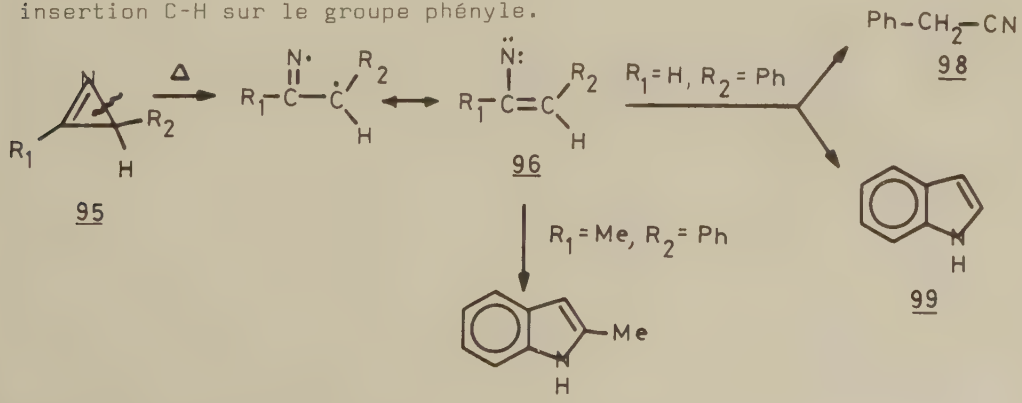
Différents travaux ont montré clairement que le clivage photochimique des liaisons dans les 2H-azirines était différent de celui observé lors des thermolyses. Les produits formés lors des isomérisations photochimiques semblent toujours inclurent une scission carbone-carbone. Schmid [36] par exemple a montré que la phényl-3 2H-azirine, par photolyse, subissait des réactions de cycloaddition avec une variété de dipolarophile-1,3.

Toutes ces réactions, apparemment procèdent via un clivage initial C-C et conduisent à des espèces dipolaires. Schmid et ses collaborateurs [37] ont photolysé la diphényl-2,3 2H-azirine 92 dans une matrice de diméthyl-2,2 butane/pentane à - 190°. Ils observent par UV la formation de nouveaux maxima à 330 nm ($\varepsilon \sim 17500$) et 343 nm ($\varepsilon \sim 21000$) qu'ils attribuent aux deux conformères gelés de l'espèce dipolaire nitrile-ylide 93. Ils réussirent à la trapper à basse température sous la forme de produit de cycloaddition 94 en utilisant le trifluoroacétate de méthyle.



92 93 94

Contrairement à la photochimie des 2H-azirines, leur comportement thermique est moins connu. Isomura [38 a] a thermolysé dans l'hexadécane bouillant la méthyl-3 phényl-2 2H-azirine 95 (R_1=Me, R_2=Ph). Il obtient uniquement le méthyl-2 indole 97, alors qu'un traitement similaire sur la phényl-2 2H-azirine 95 (R_1=H, R_2=Ph) donne un mélange 1:1 d'indole 99 et de phénylacétonitrile 98. Le mécanisme le plus plausible, pour expliquer la formation de ces produits inclut un intermédiaire vinylnitrène 96 formé par rupture de la liaison carbone-azote, suivie d'une insertion C-H sur le groupe phényle.

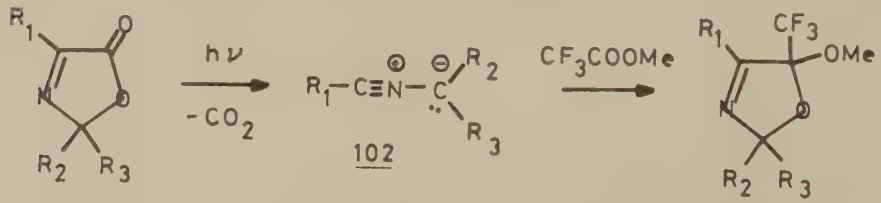


95 96 98 99 97

Bergman [38 b] a étudié la décomposition thermique des méthyl-2 phényl-3, éthyl-2 phényl-3 et diméthyl-2,2 phényl-3 2H-azirines. Le mécanisme expliquant la formation des produits finaux de thermolyse inclut dans ces cas des intermédiaires iminocarbènes, engendrés par rupture de la liaison carbone-carbone.

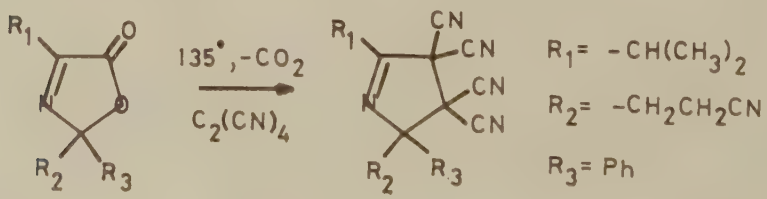
1.4.3. Oxazolinones

Schmid et ses collaborateurs [37] ont étudié le comportement par photolyse de quelques oxazoline-3 ones-5 (notamment 101 a). Ils ont mis en évidence que les substrats de ce type éliminaient une molécule de CO_2 pour former un nitrile-ylide 102, isolé sous forme de produits de cycloaddition 103 avec des dipolarophiles.

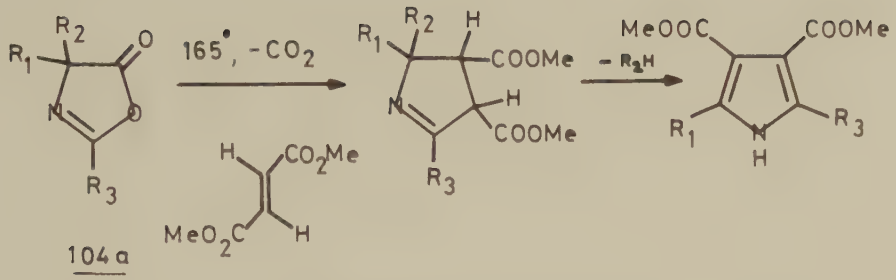


101a $R_1=R_2=R_3=$ Ph 102 103

Steglich [43 a,b] a thermolysé en solution quelques oxazoline-2 et -3 ones-5 104 a, 101 b. Il a réussi à isoler des produits de cycloaddition dipolaire-1,3, mettant ainsi en évidence l'existence d'un intermédiaire nitrile-ylide lors de ces décompositions thermiques.



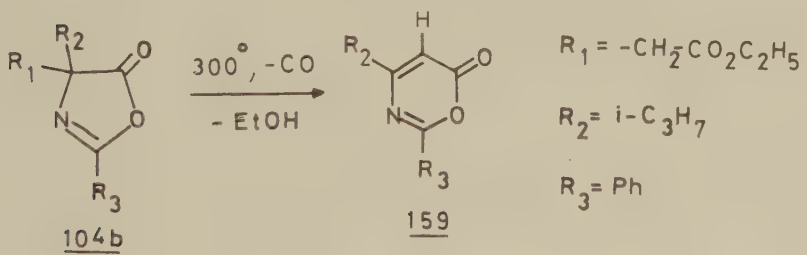
101 b



104 a

R_3=Ph ; R_2= $-S-C_6H_4-CH_3$-(p) ; R_1= $-CH(CH_3)_2$

Le mécanisme de ces décompositions thermiques varie cependant avec la nature des substituants. Steglich [43 c] en chauffant à 300° l'oxazoline-2 one-5 trisubstituée 104 b obtient l'oxazine-1,3 one-6 159. Le mécanisme de la formation du produit final de réaction implique ici l'élimination d'une molécule d'oxyde de carbone.



104b 159

R_1 = $-CH_2-CO_2C_2H_5$

R_2= i-C_3H_7

R_3= Ph

1.5. Réactivité carbènoïque des isocyanures

Les isocyanures peuvent être représentés selon deux hybrides de résonnance. L'un dipolaire 105, fait intervenir une séparation de charges, le deuxième 106, comprend un carbone divalent.

105 106

La présence de ce carbone divalent confère à l'isocyanure une stucture isoélectronique à celle des carbènes. Boyer [44] en irradiant l'isocyanure de l'o-biphénylyle 107 obtient le cyclohepta[b]indole 108. Ceci constitue une nouvelle réaction d'expansion du cycle aromatique révélant les propriétés carbènoïques des isocyanures aromatiques.

107 108

La formation de cétènimines 110 à partir d'isocyanure et de diphényldiazométhane 109 [45][46] peut s'expliquer elle aussi grâce aux propriétés carbènoïques que manifestent les isocyanures; c'est à dire une addition de l'isocyanure sur le diphénylcarbène engendré photolytiquement dans la réaction. Cependant Singer [45] n'exclut pas l'éventualité d'une réaction de l'isocyanure sur une espèce électroniquement excitée du diazoïque de départ, suivie d'une élimination de N_2.

$$(Ph)_2C{=}N_2 \xrightarrow[RNC]{h\nu} (Ph)_2C{=}C{=}N{-}R$$

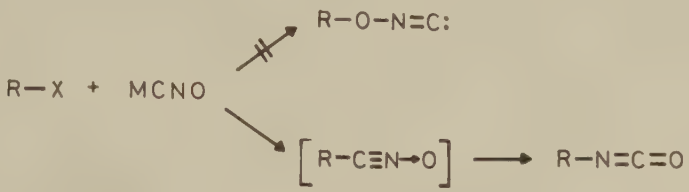
109 110

Depuis le formulation par Nef [47] d'une structure à carbone divalent pour l'acide fulminique 111, de nombreuses tentatives ont été effectuées dans le but de préparer des dérivés du carbonyloxime 111, stabilisant cette structure sous forme d'O-esters 112. Ce sont des produits intéressants et encore inconnus qui pourraient manifester un certain caractère carbènoïque, comme le font les isocyanures eux-mêmes.

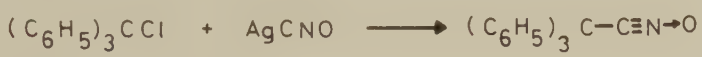
111

112

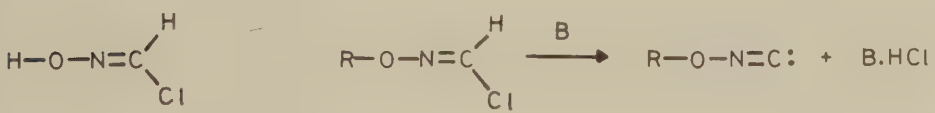
Des tentatives, afin de préparer les esters fulminiques 112 à partir de fulminate métallique et d'halogénure d'alkyle n'ont donné aucun résultat. Les seuls produits obtenus sont des isocyanates ou des produits dérivés de ceux-ci [48 a] .



L'action du chlorotriphénylméthane sur le fulminate d'argent donne l'N-oxyde du triphénylacétonitrile en bon rendement [48 b] . C'est le seul cas connu où un nitrile-oxyde a été isolé dans une réaction de ce type.



Le chloroformyloxime 113 déjà décrit par Nef [47][49] , suggère la possibilité d'une élimination 1,1 de HCl. Une telle opération, effectuée sur ses dérivés alkylés 114, devrait constituer une bonne méthode pour l'obtention de fulminates alkylés 112 [49] , et nous permettre ensuite d'étudier leur réactivité.



113 114 112

1.6. But du travail

a) il consiste en la détermination des facteurs influençant le réarrangement carbène-nitrène dans les cas des pyridylcarbène-2 - phénylnitrène et méthyl-6 pyridylcarbène-2 - o-toluylnitrène. Cette étude se basera notamment sur les facteurs influençant la formation du cyano-1 cyclopentadiène 41 vis à vis de l'azobenzène 39,

b) d'élucider le mécanisme de contraction du cycle, en phase gazeuse, des pyridylnitrènes,

c) de pyrolyser en phase gazeuse des précurseurs du type sydnones, 2H-azirines et oxazolinones afin d'examiner leur comportement et de voir si des intermédiaires carbènes et/ou nitrènes peuvent être engendrés dans ces conditions, si tel est bien le cas, de déterminer le mécanisme de leur formation, et

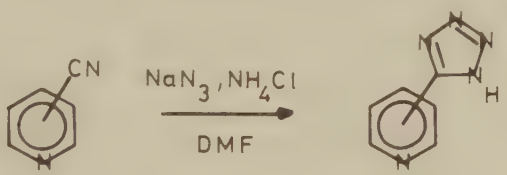
d) de voir si les fulminates, dérivés O-alkyle ou aryle de l'acide fulminique, espèces encore inconnues, peuvent être obtenues par la méthode décrite par Biddle [89] , et si cela s'avère possible, d'étudier leur réactivité en focalisant notre attention sur leur éventuel caractère carbènoïque.

2. Interconversion thermique carbène-nitrène

2.1. Activation chimique dans la contraction du phénylnitrène

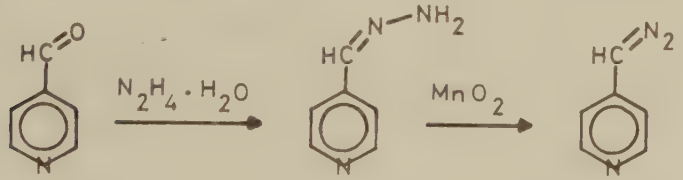
2.1.1. Résultats

Nous avons synthétisé les (tétrazolyl-5)-2,-3 et -4 pyridines 115,116,117 en traitant les cyanopyridines correspondantes par NaN_3 et NH_4Cl à reflux dans la diméthylformamide (DMF) [91] .



115, 116, 117

La diazométhyl-4 pyridine 118 a été préparée en traitant l'hydrazone de la pyridine carboxaldéhyde-4 par MnO_2 actif dans le chloroforme [92] .



118

Les pyrolyses de ces produits 115-118, tous précurseurs d'un pyridylcarbène , ont été effectuées dans différentes conditions de températures (400-610°) et de pressions (0.001 - 10 mm de Hg) (voir tableaux 1, 2 et 3, p. 27 et 28). Tous les produits de pyrolyse ont été identifiés en comparant leur temps de rétention, leurs spectres de masse (SM) et leurs spectres RMN avec ceux des produits de référence. Le cyano-1 cyclopentadiène 41 est isolé en distillant le pyrolysat retenu dans une trappe plongeant dans N_2 liquide. L'aniline ainsi que d'autre impuretés volatiles sont également enlevées lors de cette opération.

Du résidu de distillation on isole, par chromatographie sur couche épaisse ($SiO_2/CHCl_3$-MeOH 9:1), l'azobenzène 39 et la v-triazolo[1,5-a]pyridine 34.

Le phénylnitrène 37 subit en phase gazeuse principalement trois réactions: une dimérisation qui conduit à la formation d'azobenzène 39; une abstraction d'hydrogène (provenant des molécules présentes dans le tube de pyrolyse) qui donne l'aniline 40; et une contraction du cycle qui donne le cyano-1 cyclopentadiène 41.

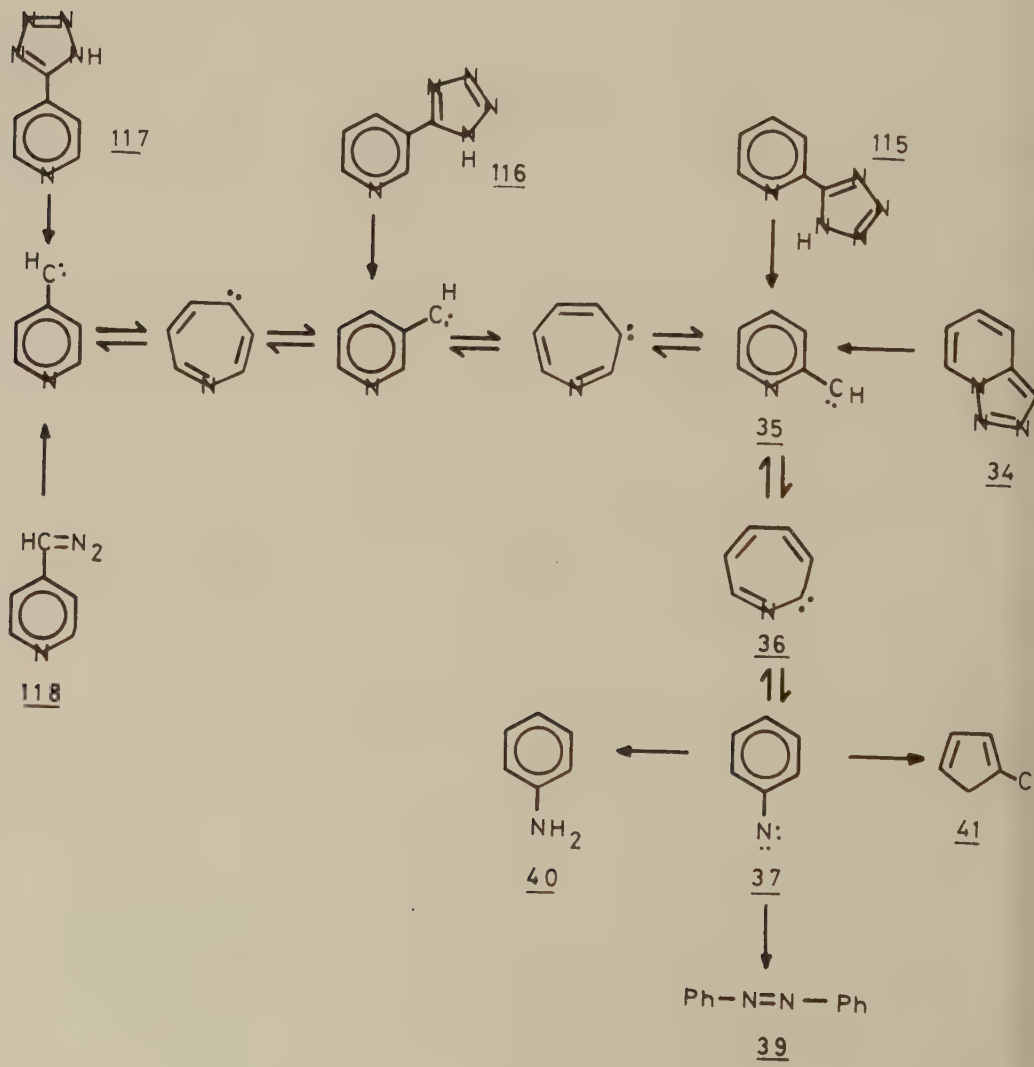
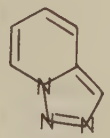
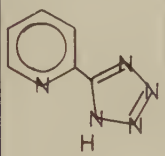


tableau 1

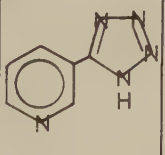
Pyrolyses de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115

	a) T four °C	b) P mm de Hg	Produits, rendements en %		
				Ph-N=N-Ph	
 115 e)	c) 400	0.01	-	24	-
	400	0.001	~ 1	17	-
	400	0.1	-	18	~ 4
	400	1 d)	0 - 3	77	9
	400	10 d)	-	41	3
	610	0.001	27	4	-
	610	0.1	36	7	-
	610	1 d)	27 - 30	20 - 30	-
	610	10 d)	25 - 30	28 - 31	-

Pour les indices a)-e) voir tableau 3, p.28.

tableau 2

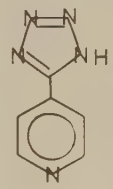
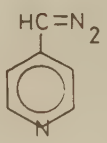
Pyrolyses de la (tétrazolyl-5)-3 pyridine 116

	a) T four °C	b) P mm de Hg	Rendements en %	
				Ph-N=N-Ph
 116 f)	400	1 d)	2	12
	515	0.001	13	-
	515	0.1	18	-
	515	1 d)	17	3
	515	10 d)	12	4

Pour les indices a)-f) voir tableau 3, p. 28.

tableau 3

Pyrolyses des (tétrazolyl-5)-4 pyridine 117 et diazométhyl-4 pyridine 118

	a) T four °C	b) P mm de Hg	Rendements en %	
				Ph-N=N-Ph
	400	1 d)	6	12
	560	0.001	18	2
	560	0.01	14	3
	560	1 d)	40	7
117 g)	560	10 d)	18	4
	350	0,001	6	0,5
	400	0,001	11	6
	400	0.1	10	10
	400	1 d)	3	10
	560	0.001	14	3
118 h)	560	0.1	6	5
	560	1 d)	3	8

a) le tube de pyrolyse consiste en un tube de quartz de dimensions 32 x 2.5 cm.

b) la pression du système est mesurée à l'aide d'une jauge Pirani, elle correspond à la pression à la sortie de la trappe où sont retenus les produits. Système dynamique.

c) pyrolyse statique, tube en quartz de 53 x 3.5 cm; 100 mg pyrolysés pendant 6 min.

d) courant d'azote, la pression est mesurée à l'aide d'une jauge Pirani ou d'un manomètre à mercure. Système dynamique.

e) une bande chauffante permet de sublimer directement les produits dans le four. Température de sublimation: 140°.

f) température de sublimation: 160°.
g) température de sublimation: 180°.
h) température de sublimation: 25°.

2.1.2. Discussion des résultats

Des estimations thermochimiques, basées sur la méthode d'additivité des groupes de Benson [50] , des carbènes et nitrènes aromatiques et de leur interconversion [51] , permettent une explication exhaustive de la plupart des résultats publiés à ce jour. En particulier le réarrangement pyridylcarbène-2 - phénylnitrène. Elles permettent d'établir un profil d'énergie de la réaction C_6H_5N (figure 1, p.32), qui comprend les précurseurs, les produits de réaction et toutes les espèces impliquées dans l'interconversion pyridylcarbène-2 - azepinylidène-2 - phénylnitrène. Comme c'est le premier état excité singulet des carbènes qui intervient dans les réarrangements, il est important de pouvoir estimer leurs énergies relatives. Toutes les énergies calculées des nitrènes et des carbènes le sont pour leur état triplet, en assumant que leur différence avec les états singulets n'est pas significative. Plus petite sera la séparation singulet-triplet, plus correcte sera cette hypothèse.
Par exemple, la chaleur de formation de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115 se calcule à partir de l'enthalpie de formation (cryst.) et de sublimation du phényl-5 tétrazole [52] et d'un supplément d'énergie estimé à 12 kcal/mol. [50] , correspondant à la différence d'enthalpie entre la pyridine et le benzène.

$$\Delta H_f^o \text{ 115} = \Delta H_f^o(\text{cryst.})\ [52] + \Delta H^o(\text{subl.})\ [52] + \Delta\Delta H_f^o(\text{py.-benz.})\ [50]$$

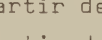
$$\Delta H_f^o \text{ 115} = \sim 70 + 28 + 12$$

$$\Delta H_f^o \text{ 115} \cong 110 \text{ kcal/mol.}$$

Les résultats des calculs thermochimiques des produits et intermédiaires réactifs intervenant dans le profil d'énergie C_6H_5N (figure 1, p. 32) sont résumés dans le tableau 4, p.31. Ils sont tous basés sur la méthode d'additivité des groupes de Benson [50] [51]. Les enthalpies de formation ainsi calculées sont sans doute imprécises, mais leurs valeurs relatives devraient bien rendre compte de la réalité.

tableau 4

Calculs des enthalpies de formation (ΔH_f^o) a)

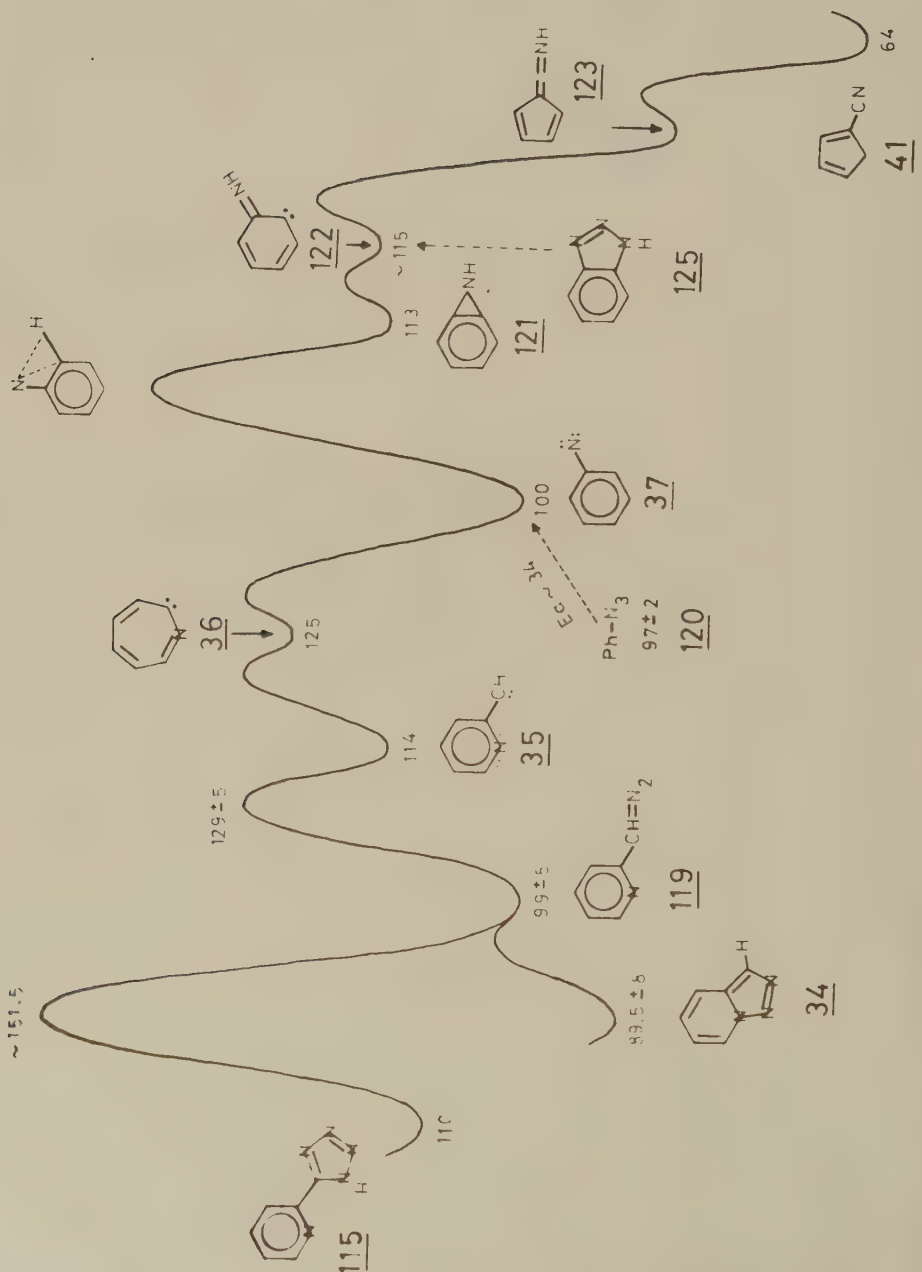
composé	ΔH_f° kcal/mol.	source
115-117	~ 110	à partir de ΔH_f°(cryst.) et ΔH°(subl.) du phényl-5 tétrazole [52] + groupes polyvalents [50] b)
118, 119	~ 99 ± 5	à partir de $\Delta H_f^\circ(CH_2{=}N_2)$ et des groupes polyvalents [50]
34	89.5 ± 8	à partir de données cinétiques [51]
^{3}35	114	à partir de $\Delta H_f^\circ(^3CH_2)$ [55], des groupes polyvalents [50] et E.R.(benzyle) [55c]
^{3}36	125	à partir de $\Delta H_f^\circ(^3CH_2)$ [55], ΔH_f°(tropone) [56], ΔH_f°(benzaldéhyde) [50], E.R.(tropone) [57] [58], E.R.(radical cycloheptatriènyle) [58] et des groupes polyvalents [50]
^{3}37	~ 100	à partir de ΔH_f° (NH^3, Σ^-) [59], $\Delta H_f^\circ(^3CH_2)$ [55] et groupes polyvalents [50]
	100 ± 4	à partir de la réaction Ph-N=N-Ph ⟶ 2 ^{3}Ph-N + DH°(N=N) [60] [61]
^{3}122	~ 115	à partir de ΔH_f°(Ph-$\dot{C}H_2$) [55c], $\Delta H_f^\circ(C_6H_5^\cdot)$ [55c], ΔH_f°(Ph-$\dot{N}$H) [55c] et groupes polyvalents [50]
120	97 ± 2	à partir de CH_3N_3, $C_2H_5N_3$ [55c], des groupes polyvalents [50] et références [62] [63] [64]
41	~ 64	à partir des groupes polyvalents [50]
121	~ 113	à partir de ΔH_f°( ) [65] et $\Delta\Delta H_f^\circ$() [50] [66] [67]

a) toutes ces valeurs ont été estimées en appliquant la méthode d'additivité des groupes de Benson [50] . Elles se réfèrent toutes à l'état gazeux idéal à 298° K et 1 Torr.

b) dans une molécule, un groupe de Benson (ou groupe polyvalent) comprend un atome polyvalent (lié au moins à deux autres atomes) et tous ses ligands. Une molécule ne contenant qu'un seul atome polyvalent (c'est à dire qu'un seul groupe) est une entité irréductible. Elle ne pourra pas être traitée par la méthode d'additivité des groupes (par exemple CH_4). Celles qui le pourront devront posséder au moins deux atomes polyvalents.

figure 1

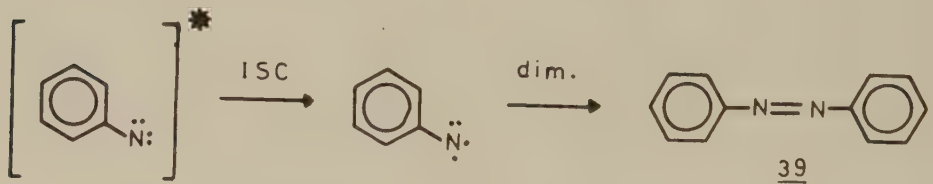
Profil énergétique de la réaction C_6H_5N



On constate dans la figure 1, p. 32, l'importante différence entre les produits 115 et 34, tous les deux précurseurs du pyridylcarbène-2 35. On constate que 115 possède une plus grande chaleur de formation. Son énergie absolue d'activation de décomposition est également plus grande que celle de 34. Des thermolyses en solution de 34 permirent d'isoler la diazométhyl-2 pyridine 119, ce qui prouve que ce produit est le véritable précurseur du carbène 35. Il n'a pas pu être isolé dans les pyrolyses en phase gazeuse de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115 car il préfère cycliser en v-triazolo[1,5-a]pyridine 34. Le fait que 34 puisse être isolé dans la pyrolyse de 115 montre bien que 119 est un intermédiaire. Puisque les composés 115 et 34 sont tous les deux précurseurs du même carbène 35, formé dans les deux cas par perte de N_2 de l'intermédiaire 119, la différence dans les rendements en produits de pyrolyse ne peut pas être attribuée à des mécanismes réactionnels différents, mais plutôt à des causes énergétiques.

En effectuant des pyrolyses en phase gazeuse à basse pression, le carbène 35, engendré à partir de 115, possèdera un supplément d'énergie estimé à 20 kcal/mol. environ (voir figure 1, p. 32). Il sera donc suffisamment énergétique pour passer les barrières d'activation conduisant à l'azepinylidène-2 36 puis au phénylnitrène 37 et enfin au produit de contraction du cycle, c'est à dire le cyano-1 cyclopentadiène 41. Ceci est vrai aux pressions inférieures à 0.01 mm de Hg où les vitesses de réarrangement intramoléculaire sont plus grandes que la vitesse de désactivation par collisions. A ces pressions, la contraction du cycle est beaucoup plus facile pour le précurseur 115 que pour le précurseur 34 ou que pour le phénylnitrène 37 engendré à partir de l'azoture de phényle 120 [5][15][68][69] .

Aux pressions supérieures à 0.1 mm de Hg le phénylnitrène 37, engendré à partir de 115, 116 ou 117 peut être désactivé par collisions ("intersystem crossing", ISC). Ceci empêche la formation du cyano-1 cyclopentadiène; il se forme à la place l'azobenzène 39 (voir tableaux 1, 2 et 3, p. 27 et 28).

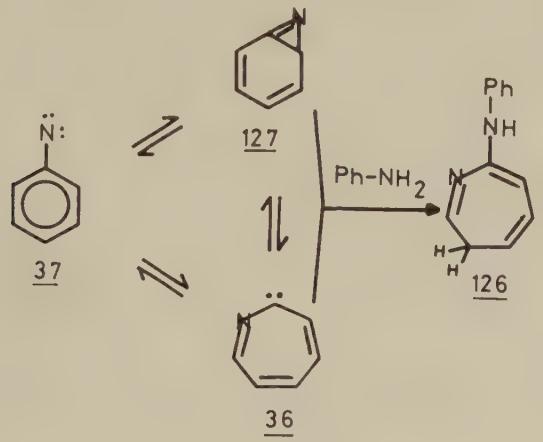


(S) (T) 39

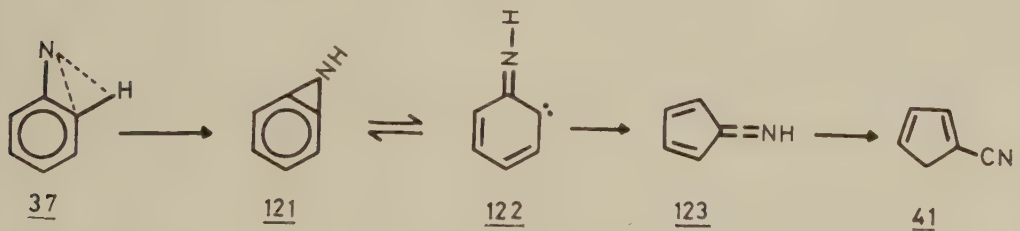
Ces expériences indiquent l'importance de l'activation chimique dans la réaction de contraction du cycle du phénylnitrène. On peut donner comme limite supérieure de l'énergie d'activation pour la contraction du cycle: Ea 37 → 41 $\leqslant$ 51.5 kcal/mol.(voir figure 1, p. 32). Nous observons dans la figure 1 que lorsque le carbène 35 est engendré à partir de 34, il peut atteindre un point de 129 $\pm$ 5 kcal/mol. correspondant à l'état de transition dans le processus de sa formation. Ce qui est suffisant pour qu'il puisse s'expandre en azepinylidène-2 36 et se contracter en phénylnitrène 37 thermodynamiquement plus stable que le carbène 35; supposition faite que les énergies d'activation de contraction de l'azepinylidène-2 36 sont petites. Cette réaction est effectivement observée [5][15] , mais le phénylnitrène ainsi formé possède juste assez d'énergie pour se contracter en 41. Ainsi nous obtenons comme limite inférieure de l'énergie d'activation pour la contraction du cycle: Ea 37 → 41 $\geqslant$ 30 $\pm$ 5kcal/mol. (voir figure 1, p. 32).

Le phénylnitrène lorsqu'il est engendré à partir de l'azoture de phényle 120, a besoin d'une très forte activation thermique pour qu'il puisse se contracter en 41. Ceci est réalisé en l'introduisant rapidement dans le four et induit une réaction explosive [16] . L'énergie d'activation pour la décomposition de l'azoture de phényle est d'environ 35 kcal/mol. [16], ce qui est suffisant pour permettre son expansion en azepinylidène-2 36 [5] [16] .

Des thermolyses [70] et photolyses [71] d'azotures de phényle dans des solvants nucléophiles comme l'aniline ont permis de trapper les intermédiaires sous formes d'azépines 126. Ce qui permet de penser que l'espèce réactive est soit l'intermédiaire azepinylidène-2 36, soit la benzazirine 127.



Des études par marquage au ^{13}C de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine [72] ont permis d'élucider le mécanisme de contraction du phénylnitrène en cyano-1 cyclopentadiène. Les résultats obtenus supportent fortement l'hypothèse que la contraction du phénylnitrène ne consiste pas en un processus direct, mais prend place via un réarrangement du type de Wolff; une fois effectuée l'isomérisation en iminocyclohexadiènylidène 122.



Cette isomérisation peut prendre place directement par abstraction intramoléculaire d'un hydrogène par le nitrène: 37 ⟶ 122, ou par insertion intramoléculaire du nitrène sur la liaison C-H en ortho. Des considérations théoriques et expérimentales indiquent

que l'état de transition pour l'abstraction est linéaire, tandis que pour l'insertion il est triangulaire [73] . L'insertion directe du phénylnitrène pour former l'1H-benzazirine 121 est l'hypothèse la plus séduisante.
La nature fortement exothermique de la contraction du cycle a pour conséquence de former des produits chimiquement activés. Le cyano-1 cyclopentadiène 41 formé à partir du phénylnitrène est beaucoup plus activé que lorsqu'il est formé à partir du benzotriazole 125. Il a été aussi observé expérimentalement que les méthylcyanocyclopentadiènes subissaient des migrations de leur groupes Me et CN, et ceci beaucoup plus facilement lorsqu'ils étaient formés à partir d'azotures de toluyle [16] qu'à partir de méthylbenzotriazoles [19] . L'énergie emmagasinée par le produit de contraction est alors utilisée pour la migration de ses substituants. En se basant sur le méthylcyclopentadiène, on peut estimer l'énergie d'activation pour la migration du groupe Me supérieure à 50 kcal/mol. [55 c] . Ces migrations de groupes peuvent être supprimées en désactivant par collisions les produits de contraction, par augmentation de la pression [74] .

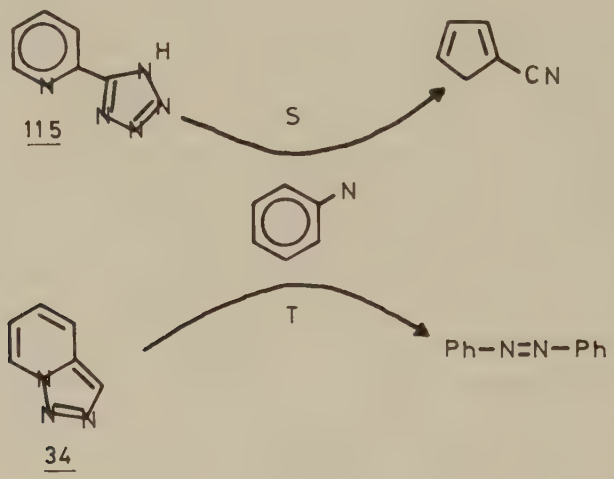
2.1.3. Conclusions

Ainsi aux basses pressions, les pyridyldiazométhanes et les intermédiaires qui en découlent sont chimiquement activés. Comme la vitesse des réarrangements est supérieure à celle des collisions, le phénylnitrène possède suffisamment d'énergie pour se contracter en cyano-1 cyclopentadiène. En augmentant la pression, on augmente la vitesse des collisions; le phénylnitrène est désactivé par collisions; il ne possède plus l'énergie suffisante pour se contracter et il dimérise en azobenzène. La (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115 forme l'azobenzène dans un rendement de 77 % à 400° et 1 mm de Hg contre 17 % seulement à 400° et 0.001 mm de Hg (voir tableau 1, p. 27). On devrait s'attendre à ce que le rendement en azobenzène augmente encore lorsque s'accroît la pression mais on constate que ce n'est pas le cas, puisqu'à 400° et 10 mm de Hg le rendement en azobenzène tombe à 41 % (tableau 1, p. 27).

Ceci peut être attribué au fait que le temps de séjour du phénylnitrène dans le four se trouve aussi diminué lorsque la pression augmente; le flux de gaz porteur étant plus dense, l'intermédiaire se trouvera ainsi davantage dilué et sa dimérisation se fera plus difficilement. A 400° la température est juste assez suffisante pour permettre au phénylnitrène de se contracter: ~ 1 % à 0.001 mm de Hg (tableau 1, p. 27). On arrive à désactiver par collisions l'intermédiaire diazométhyl-2 pyridine 119, qui se stabilise en tautomérisant en v-triazolo [1,5-a]pyridine 34 (tableau 1, p. 27). En élevant la température on augmente les rendements en produits de contraction: la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115 à 610° et 0.001 mm de Hg donne le produit de contraction dans un rendement de 27 %, soit trente fois plus environ, pour une élévation de température de 200°. Les résultats concernant les pyrolyses des (tétrazolyl-5)-4 pyridine 117 et diazométhyl-4 pyridine 118 sont très révélateurs du phénomène d'activation chimique. Le produit 118 issu de 117 sera chimiquement activé, il possédera donc une énergie supplémentaire qui permettra au phénylnitrène de pouvoir plus facilement franchir la barrière d'énergie de contraction. C'est bien ce que l'on observe: à 560° et 1 mm de Hg on obtient 40 % de 41 issu de 117 contre 3 % seulement issu de 118. D'une façon générale le phénomène de désactivation par collisions n'est pas aussi important que l'on aurait pu imaginer, ceci à cause de la durée de vie extrêmement courte des intermédiaires réactifs, du faible nombre des collisions et du faible poids moléculaire du gaz porteur (N_2); l'énergie transférée par collision étant fonction de la masse de la molécule incidente.

Le rapport azobenzène 39 / cyano-1 cyclopentadiène 41, c'est à dire la différence dans les rendements en produits de pyrolyse, ne peut pas être attribué à des mécanismes réactionnels de deux espèces différentes, les causes étant de nature énergétique (activation chimique). Ces conclusions sont en contradiction avec le postulat [75], selon lequel les précurseurs 34 et 115

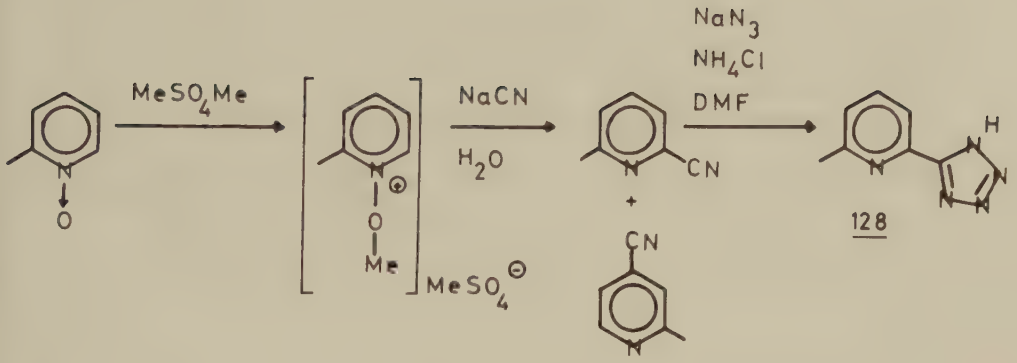
forment deux espèces phénylnitrène différentes, l'une triplet qui forme en dimérisant l'azobenzène 39, la seconde à l'état singulet issue de 115, qui forme le cyano-1 cyclopentadiène 41:



2.2. Activation chimique dans la contraction du cycle de l'o-toluylnitrène

2.2.1. Résultats

Nous avons préparé la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128 en traitant l'N-oxyde de la méthyl-2 pyridine avec le diméthylsulfate. On obtient le méthoxy-1 méthyl-2 pyridiniumméthylsulfate [96] que l'on fait réagir avec une solution aqueuse de NaCN. Les isomères méthyl-6 pyridine carbonitrile-2 et -4 ainsi obtenus sont séparés par distillation [96] . La méthyl-6 pyridine carbonitrile-2 est ensuite traitée par NaN_3 et NH_4Cl à reflux dans le DMF. On isole de ce mélange réactionnel le précurseur 128.



Nous avons pyrolysé à 400° et 610° aux pressions de 0.001 et 1 mm de Hg le précurseur 128 (voir tableau 5, p.40). Les produits sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés en comparant leur temps de rétention et leurs spectres IR avec ceux des produits de référence.

L'o-toluylnitrène 131 subit en phase gazeuse trois réactions principalement; une dimérisation en o,o'-diméthylazobenzène 53; une abstraction d'hydrogène qui donne l'o-toluidine 52 et une contraction du cycle qui donne le méthyl-2 cyano-1 cyclopentadiène 134. Si les conditions expérimentales sont suffisamment énergétiques le produit de contraction 134 formera par migration de ses substituants son isomère méthyl-4 cyano-1 cyclopentadiène 135. Il pourra également s'expandre en benzonitrile 136 ou éliminer le groupe méthyle pour former le cyano-1 cyclopentadiène 41:

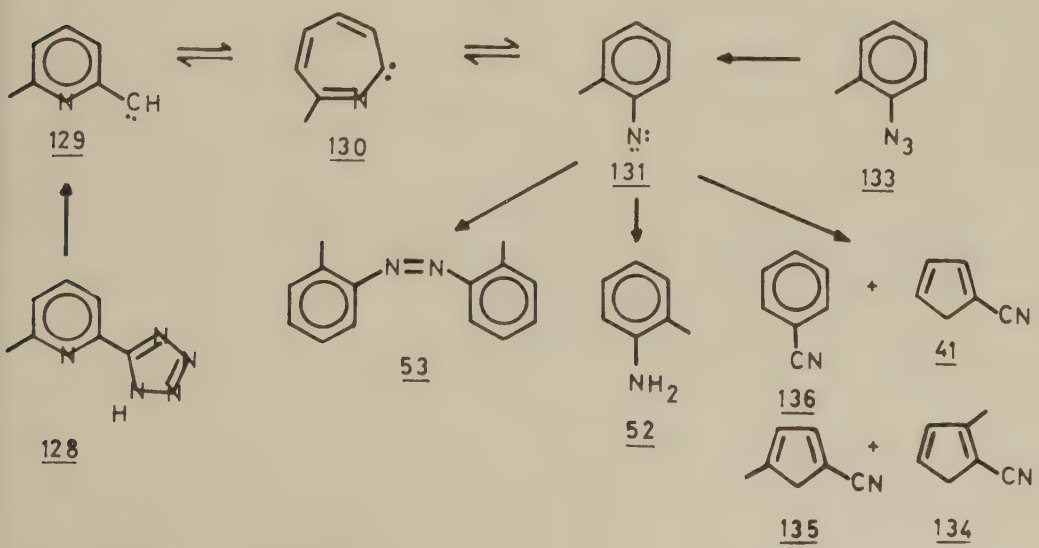


tableau 5

Pyrolyses de la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128 [a]

T four °C	P mm de Hg							
610	0.001	4.9	2.3	2.9	17.8	2.9	2.6 [c]	2.1
400 [b]	1, N_2	-	4.7	-	trace	21.9	-	3.9

a) rendements en %, basés sur les surfaces relatives des pics, déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), sans facteurs de correction. Détecteur à conductivité thermique.

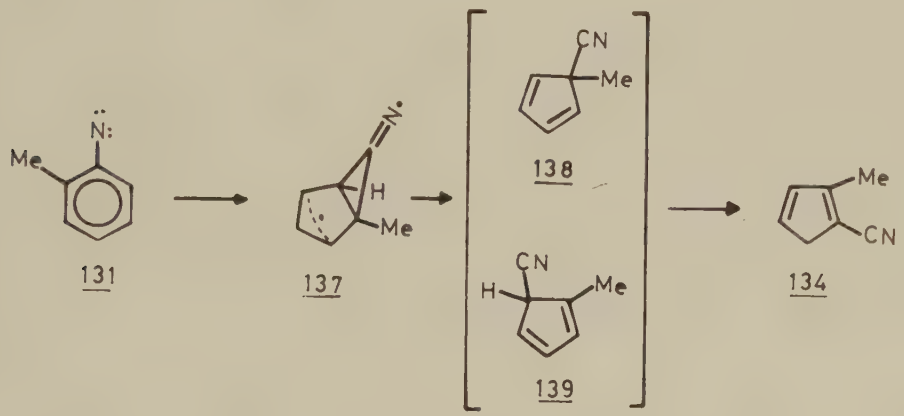
b) o,o'-diméthylazobenzène formé, non isolé, identifié en le comparant au produit de référence par chromatographie sur couche mince ($SiO_2/CHCl_3$-MeOH 9:1).

c) identifiée par son temps de rétention (t_R) et son IR. On décèle également les isomères o- et p-toluonitrile, identifiés seulement par leur t_R; le mélange étant trop complexe pour permettre leur isolation (voir figure 8, p.88).

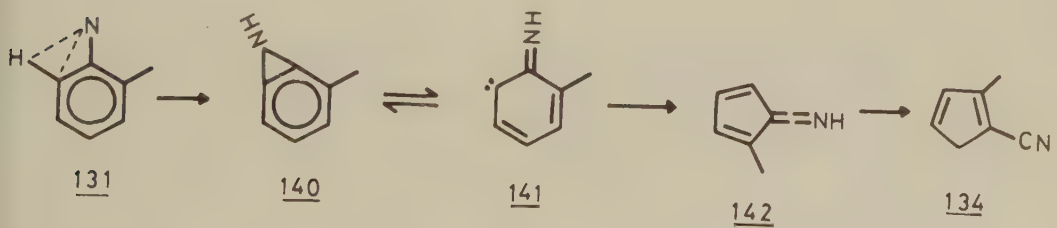
2.2.2. Discussion des résultats

Le méthyl-6 pyridylcarbène-2 129 issu de 128 pour des raisons identiques à celles développées précédemment (voir chap. 2.1.2.), sera chimiquement activé. Il possédera suffisamment d'énergie pour interconvertir en phénylnitrène singulet 131. Il sera suffisamment "chaud" et pourra se contracter en méthyl-2 cyano-1 cyclopentadiène 134. La réaction de contraction du cycle étant fortement exothermique, les produits de contraction seront thermiquement activés. Cette énergie sera utilisée pour la migration des substituants ou pour la réaction qui conduit à la formation du benzonitrile.

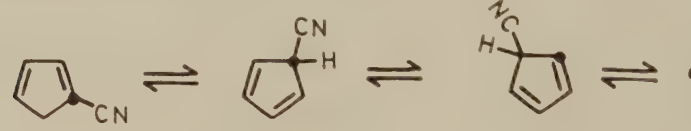
Comme dans le cas du phénylnitrène, on peut imaginer au moins deux mécanismes pour la contraction du cycle. Le premier, direct, passe par la formation d'un état de transition de type nitrèno-préfulvène 137 pour donner comme premiers produits de contraction les isomères 138 et 139. Ils subissent facilement un réarrangement sigmatropique 1,5 [76][77] pour donner finalement le méthyl-2 cyano-1 cyclopentadiène 134. Il n'y a cependant aucune preuve directe ou indirecte de l'existence de l'intermédiaire 137.

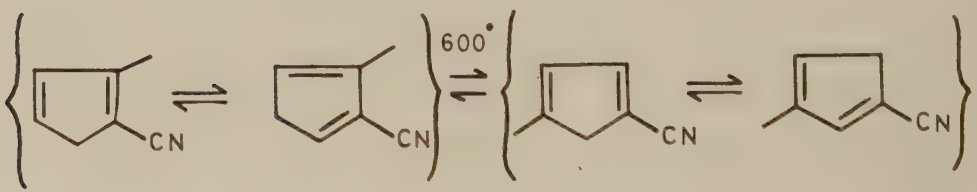


Le mécanisme de contraction indirect prend place via la formation d'un intermédiaire iminocyclohexadiènylidène 141 formé à partir et en équilibre avec la 1H-benzazirine 140, elle se contracte selon un mécanisme analogue à celui du réarrangement de Wolff pour donner un premier produit de contraction 142: un réarrangement sigmatropique 1,5 conduit au produit final 134.



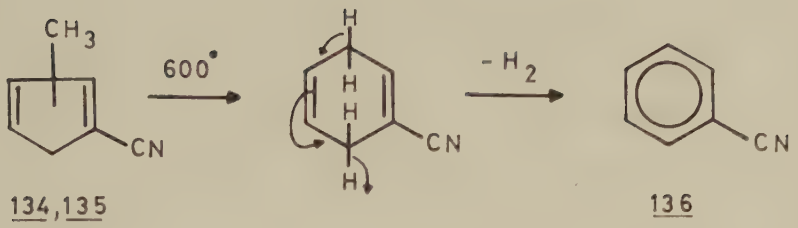
Les pyrolyses des azotures des m- et p-toluyle, de méthylbenzotriazoles et du précurseur 128 [16][19] , forment aux températures élevées un mélange de produits de contraction résultant de la migration des substituants autour du système π de la molécule. On peut imaginer une migration sigmatropique 1,5 d'un groupe méthyle comme dans le cas du cyclopentadiène [76] . La migration du groupe CN peut inclure des paires de radicaux, des paires d'ions ou peut-être une pure migration sigmatropique comme dans le cas des cycloheptatriènes [77] .Alors que seules les migrations suprafaciales 1,5 des liaisons σ (H,Me) sont permises thermiquement, le groupe CN peut effectuer des migrations par participation d'une orbitale p. Le cyano-5 cyclopentadiène, non-conjugué et instable, subit facilement le réarrangement prototropique qui conduit à l'isomère conjugué.
Les conditions de pyrolyse étant très énergétiques, toutes ces interprétations basées sur une chimie de "basse énergie", doivent être acceptées avec prudence.





134 135

On décèle dans le mélange des produits de pyrolyse la présence de benzonitrile, formé à partir de 600° et à basse pression. On peut expliquer sa formation [16] par une expansion des méthyl-2 et -4 cyano-1 cyclopentadiènes en cyano-1 cyclohexadiène -1,4, réaction suivie d'une élimination -1,4 concertée de H_2 symétriquement permise.



134,135 136

2.2.3. Conclusions

Aux fortes températures et à basse pression l'o-toluylnitrène 131 issu de 128 sera beaucoup plus "chaud" que celui issu de l'azoture de l'o-toluyle 133. Il sera suffisamment activé pour franchir la barrière d'activation de la contraction du cycle et formera le méthyl-2 cyano-1 cyclopentadiène, activé lui aussi à cause de la forte exothermicité de la réaction de contraction. Il utilisera cette énergie pour la migration de ses substituants et formera le méthyl-4 cyano-1 cyclopentadiène ou le benzonitrile. Ce dernier est le produit majoritaire trouvé dans le mélange. On trouve également un peu de cyano-1 cyclopentadiène et de m-toluonitrile. La méthyl-6 pyridine carbonitrile-2 (identifiée par son temps de rétention uniquement) provient probablement de la cycloréversion-1,3 du précurseur 128. Lorsqu'on augmente la pression, on constate une forte diminution du rendement en benzonitrile, une augmentation du rendement en produit primaire de contraction et en même temps une très forte augmentation des produits de l'o-toluylnitrène triplet désactivé par collisions, c'est à dire l'o-toluidine et l'o,o'-diméthylazobenzène (voir tableau 5, p. 40).

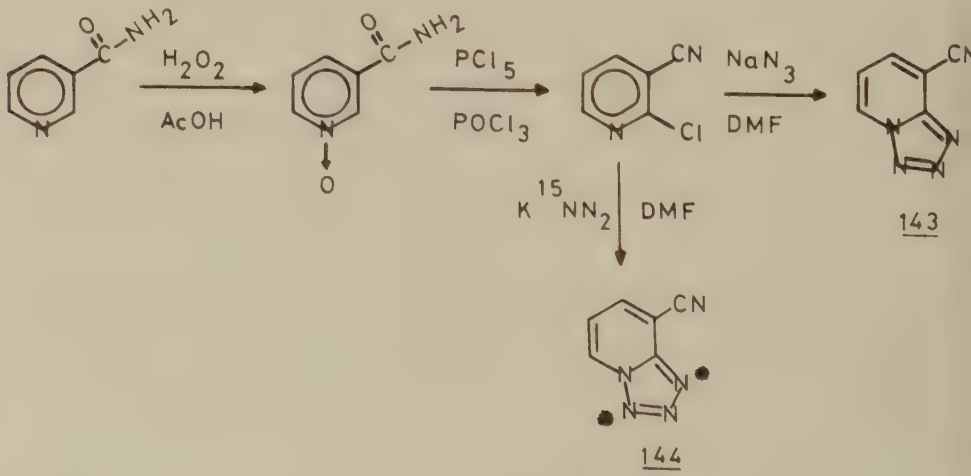
3. Interconversion nitrène-nitrène

3.1. Mécanisme de la contraction du cycle en cyanopyrroles d'un pyridylnitrène

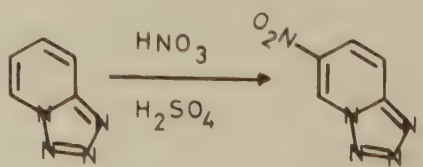
3.1.1. Résultats

Nous avons synthétisé la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143 en traitant la nicotinamide par H_2O_2 dans l'acide acétique [99]. La N-oxyde nicotinamide ainsi obtenue est traitée par PCl_5 et $POCl_3$, l'on obtient le chloro-2 nicotinonitrile [100] que l'on fait réagir avec NaN_3 à reflux dans le DMF [102]. On isole de ce mélange le précurseur 143.

La tétrazolo[1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N carbonitrile-8 144 s'obtient de la même façon, en traitant le chloro-2 nicotinonitrile avec $K^{15}NN_2$ (enrichi à 96 %).

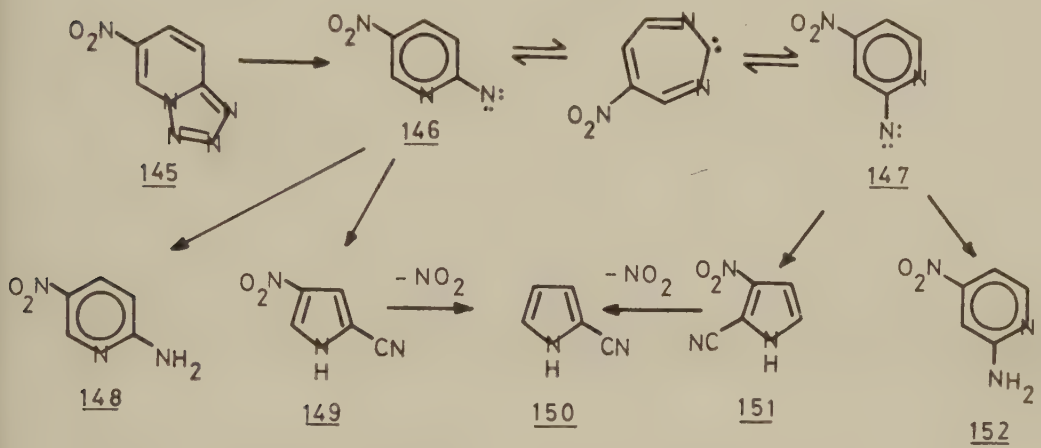


La nitro-6 tétrazolo[1,5-a]pyridine 145 s'obtient en traitant la tétrazolo[1,5-a]pyridine par l'acide nitrique fumant (d=1.52) dans l'acide sulfurique concentré [98].



145

Nous avons pyrolysé le précurseur 145 à 400° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). La pyrolyse dégage le peroxyde d'azote N_2O_4 identifié par son spectre IR. Il se condense dans l'azote liquide sous la forme de cristaux bleus. Le pyrolysat a été chromatographié sur couche épaisse ($SiO_2/CHCl_3$-MeOH 9:1). On a isolé l'amino-nitropyridine 148 et/ou 152 (rendement 0.5 %), identifiable uniquement par SM, ainsi que le cyano-2 pyrrole 150 (rendement 2.7 %), identifié par ses spectres SM et RMN.



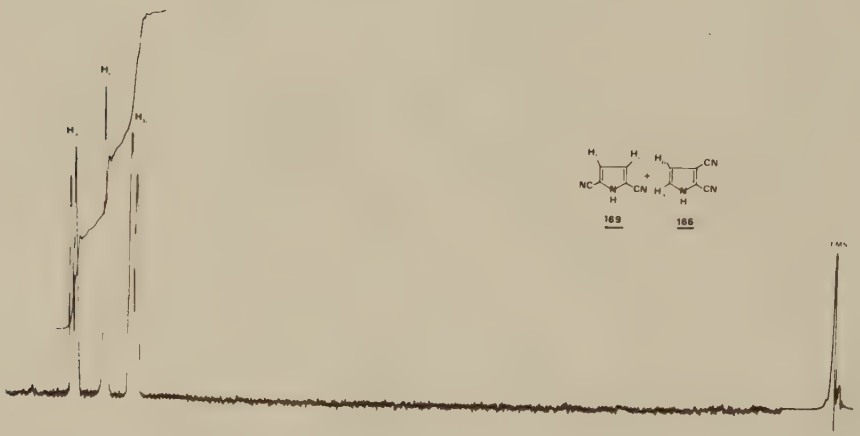
Ensuite nous avons pyrolysé la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143 à 365° et aux pressions de 0.1 et 1 mm de Hg. Le pyrolysat était constitué de dicyanopyrroles, identifiés par IR, RMN et SM. Nous les avons séparés par chromatographie sur couche épaisse $SiO_2/CHCl_3$. Lors de la pyrolyse à 365° et 1 mm de Hg on isole les dicyano-2,5 pyrrole 169 et dicyano-2,3 pyrrole 166 (voir tableau 6, p. 47 et figure 2, p. 46).

RMN 169 (acétone-d_6): δ = 6.5 (s, 2H) ; 10.8 (s, large, 1H).
RMN 166 (acétone-d_6): δ = 6.2 (d, J=3, 1H) ; 6.8 (d, J=3, 1H) ; 10.3 (s, large, 1H).

figure 2

Pyrolyse de la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143 à 365° et 1 mm de Hg

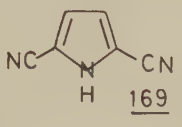
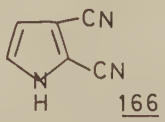
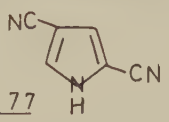
RMN (acétone-d_6) du mélange brut des isomères 169 et 166



Lorsque la pyrolyse est effectuée dans des conditions plus énergétiques (0.1 mm de Hg), on obtient un mélange de trois dinitriles (voir tableau 6, p. 47) identifiés par leur spectre RMN (voir partie expérimentale, p.92). Seul le dicyano-2,5 pyrrole 169 a pu être isolé de ce mélange par chromatographie sur couche épaisse SiO_2-$CHCl_3$.

tableau 6

Pyrolyses de la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143

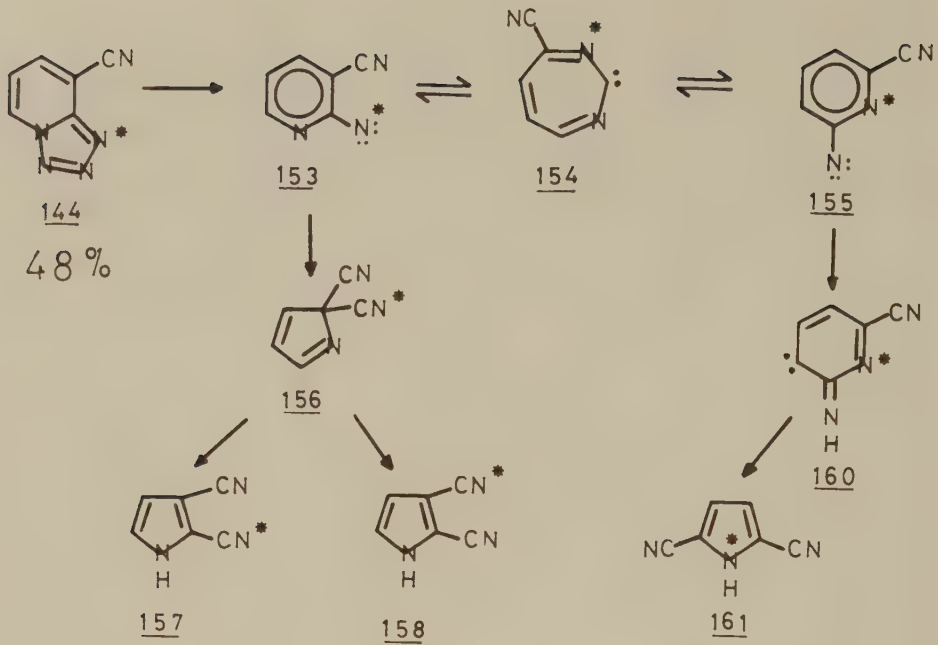
T four °C	P mm de Hg	Produits, rendements en %		
		 169	 166	 177
365	0.1	3	25,7	5.1
365	1, N_2	8.6	28.8	-

De la même manière la tétrazolo[1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N carbonitrile-8 144 à 365° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur) a donné les deux dicyanopyrroles 157/158 et 161, deux dicyanopyrroles dont les positions de marquage ont été déterminées par spectroscopie Raman et SM.

Les spectres Raman des dicyanopyrroles 166 et 169 sont indiqués dans les figures 3 et 4, p. 49. 169 étant symétrique, il montre une seule bande d'absorption pour le groupe CN (2234 cm^{-1}). Le produit 166 montre deux absorptions (2233 et 2219 cm^{-1}) qui, par analogie avec les cyano-3 et -2 pyrroles, sont attribuées aux groupes CN en position 3 et 2 respectivement (voir tableau 7, p. 51).

Le spectre Raman du produit 161 marqué ne montre aucun déplacement de l'absorption CN (2234 cm^{-1}). Son spectre de masse (SM) indique un marquage complet (48 % de ^{15}N).

Par contre le spectre Raman de 157/158 indique un déplacement des deux groupes CN d'environ 25 cm^{-1} (2199 et 2208 cm^{-1}) (voir tableau 7, p. 51).


144
48 %
153
154
155
156
157
158
160
161

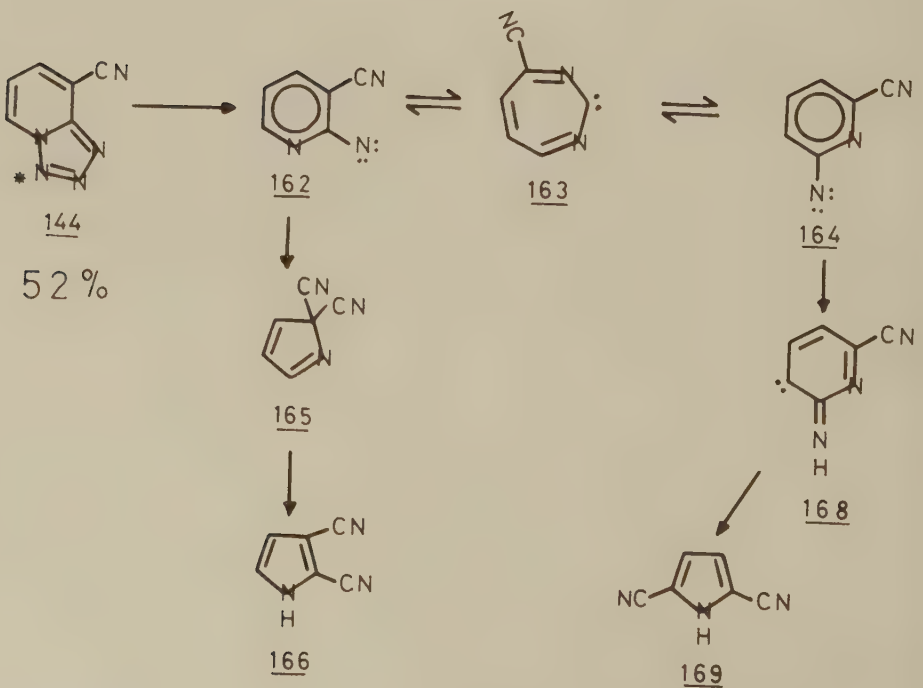

144
52 %
162
163
164
165
166
168
169

figure 3

Spectre Raman (acétone) du dicyano-2,3 pyrrole 166 (région 2100-2300 cm^{-1})

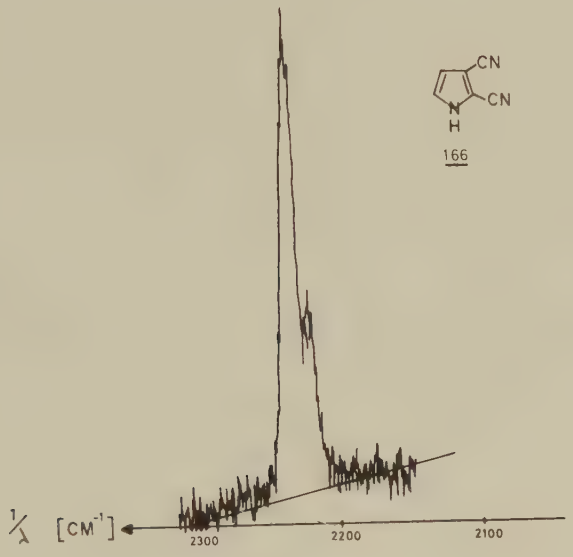
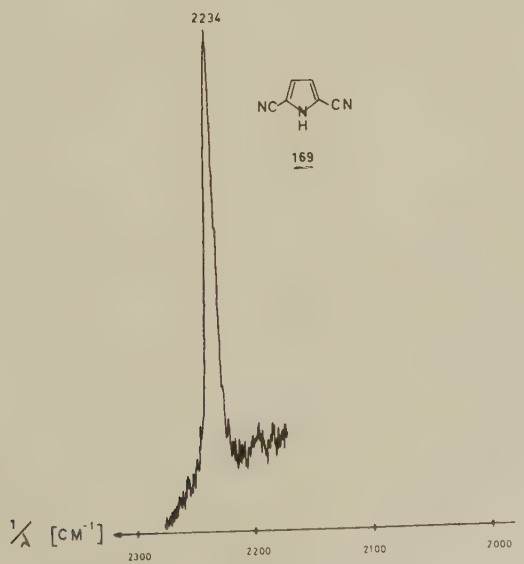


figure 4

Spectre Raman (acétone) du dicyano-2,5 pyrrole 169 (région 2100-2300 cm^{-1})



Il ressort de ces résultats que le dicyanopyrrole symétrique 161 est marqué exclusivement sur l'azote pyrrolinique, alors que le dicyanopyrrole 157/158 est marqué sur les deux groupes CN.

Les énergies de vibration sont suffisamment petites pour que nous puissions formuler l'hypothèse d'un oscillateur harmonique. Les énergies absorbées ou transitions fonfamentales nous permettent de calculer les constantes de force des liaisons CN et CN* (voir tableau 7, p. 51).

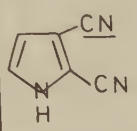
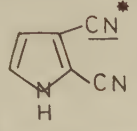
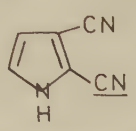
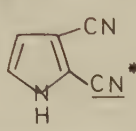
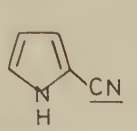
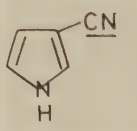
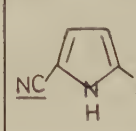
$$1/\lambda = \tfrac{1}{2}.\pi.c\sqrt{k/\mu} \quad ; \quad k = 4\pi^2.c^2.\mu\,(1/\lambda)^2$$

$$\mu(CN) = 1.0736 \times 10^{-23}\ [\text{g/molécule}]$$

$$\mu(CN^*) = 1.1074 \times 10^{-23}\ [\text{g/molécule}]$$

tableau 7

Absorptions caractéristiques (déterminées par spectroscopie Raman) et constantes de force des groupes CN de quelques cyano et dicyanopyrroles [a]

								H-CN [b] [78]	H-CN* [b][c] [79]
$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	2233	2208	2219	2199	2219	2224	2234	2089	2061
$k \times 10^5$ $\left[\frac{dyne}{cm}\right]$	18.99	19.16	18.76	19.00	18.76	18.84	19.01	16.62	16.69

a) tous les pyrroles mono et disubstitués sont solubilisés dans l'acétone.

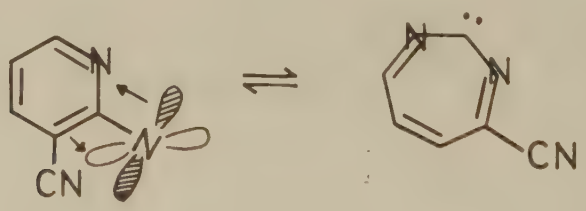
b) échantillon en phase gazeuse.

c) acide cyanhydrique marqué à l'azote ^{15}N.

3.1.2. Discussion des résultats

Les nitrènes 146 et 147 dans nos conditions de pyrolyse donnent deux produits de contraction différents; le cyano-2 nitro-4 pyrrole 149 et le cyano-2 nitro-3 pyrrole 151. Or le seul produit de contraction identifié est le cyano-2 pyrrole 150, isolé dans un faible rendement (2.7 %). Le dégagement de N_2O_4, constaté lors de la pyrolyse, signifie que le précurseur 145 ou les produits de contraction 149 et 151 éliminent une molécule de NO_2.

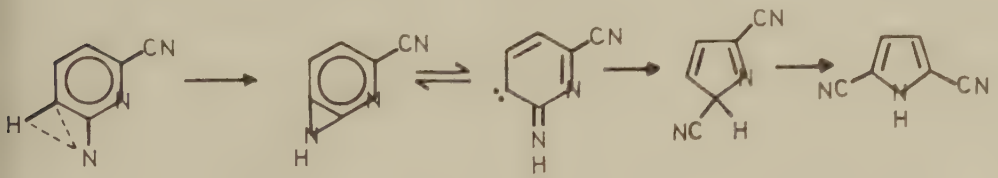
L'expansion du cyano-3 pyridylnitrène-2 162 en azepinylidène-2,7 163 peut être considérée comme suit [9] :
L'orbitale p remplie de l'azote du nitrène entrera en interaction avec l'orbitale moléculaire vacante la plus basse du cycle pyridinique (LUMO), l'orbitale p vide du nitrène réagira en position ortho du cycle avec l'orbitale remplie la plus haute du cycle pyridinique (HOMO). L'expansion cyclique sera ainsi favorisée par une LUMO de basse énergie et une HOMO de haute énergie.



162 163

La présence d'un groupe attracteur d'électrons comme le groupe cyano rendra le cycle pyridinique plus électrophile et défavorisera l'interaction: p vide (nitrène)—HOMO . L'expansion s'en trouvera ralentie: 38 % d'expansion dans le méthyl-5 pyridylnitrène-2 68 [80] contre 8 % seulement dans le cyano-5 pyridylnitrène-2 75 [24] et 23 % pour le cyano-3 pyridylnitrène-2 162 [80] .

Les nitrènes 162 et 164 contractent en dicyanopyrroles. On peut imaginer au moins deux mécanismes de contraction du cycle, l'un direct, l'autre indirect. Le mécanisme indirect prend place via l'intermédiaire iminoazacyclohexadiènylidène 168 formé à partir et en équilibre avec la 1H-pyridazirine 170. L'iminoazacyclohexadiènylidène 168 se contracte selon un mécanisme analogue à celui du réarrangement de Wolff et forme le dicyanopyrrole 169.

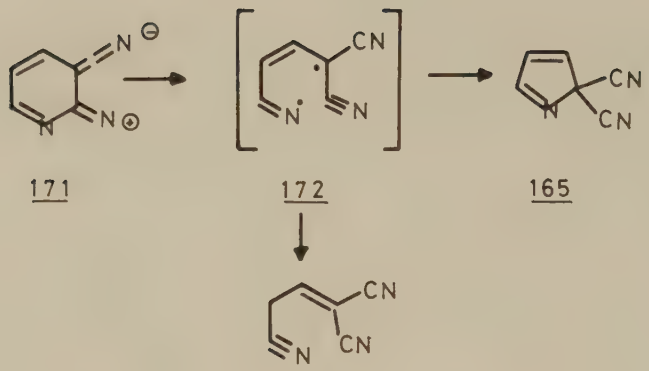


164 170 168 169

Le mécanisme direct consiste en une contraction concertée du mésomère 171 du pyridylnitrène 162. Cette polarisation 171 est en accord avec la très forte nature électrophile de l'azote exocyclique, elle s'en trouvera encore accentuée de par la présence du groupe cyano attracteur d'électrons. Il est possible que la présence du groupe cyano accélère la contraction du cycle.

162 171 165 166

L'intermédiaire 2H-pyrrole 165 qui est le premier produit de contraction réarrange par migration sigmatropique 1,5 de H et de CN en dicyanopyrrole 166. Cette réaction pourrait également avoir lieu via la formation d'un diradical de type 172. Cependant elle est peu probable, car aucune trace de cyanoglutacononitrile 173 n'a été détectée dans les produits de pyrolyse.

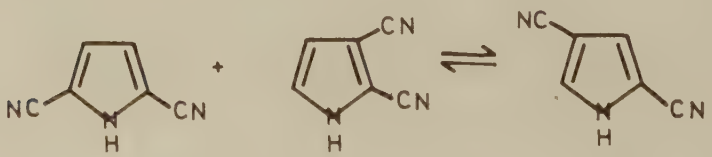


171 172 165

173

Le nitrène 164 a la possibilité de se contracter selon les deux mécanismes décrits, dans chaque cas le produit final de contraction sera le même, 169.

Les réactions de contraction sont accompagnées d'un effet thermique important (processus fortement exothermique). Les produits primaires de contraction, activés chimiquement, utilisent cet excès d'énergie pour isomériser (migration des substituants autour du système π). Afin d'éviter cela, on applique des conditions douces, 365° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). Le gaz désactivera par collisions les produits de contraction primaire, empêchant ainsi les migrations des substituants de se faire. Lorsqu'on applique des conditions plus énergétiques, on observe l'isomérisation en 177 (voir tableau 6, p.47).



169 165 177

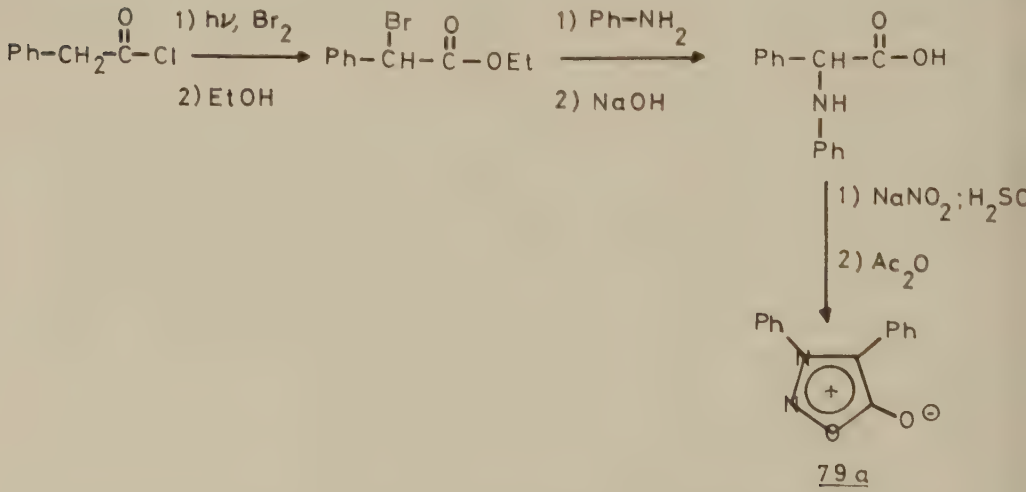
3.1.3. Conclusions

Il y a au moins deux mécanismes de contraction dans les arylnitrènes. L'un direct donne un C-nitrile, comme on l'observe dans 162 où la migration d'hydrogène en iminoazacyclohexadiènylidène n'est pas possible; et un mécanisme indirect via l'intermédiaire 168.
Les vitesses de contraction du cycle suivent l'ordre:
phénylnitrène < pyridylnitrène-2 < pyrazinylnitrène
En effet le phénylnitrène demande une réaction explosive [16], les pyridylnitrènes se contractent à 365° en phase gazeuse [6][20] [24][80] et les pyrazinylnitrènes et pyrimidyl-4 nitrènes se contractent même en solution [21-23] en donnant des N-cyanoimidazoles.

4. Pyrolyses des sydnones, 2H-azirines et oxazolinones

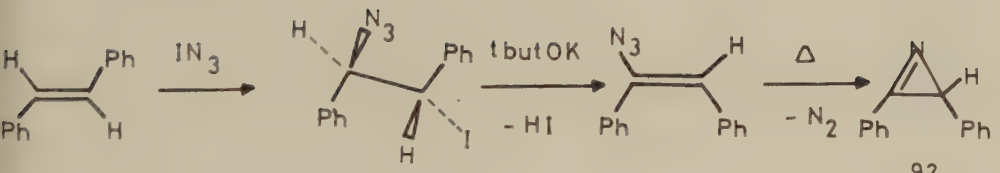
4.1. Résultats

La diphényl-3,4 sydnone 79 a s'obtient en irradiant le chlorure de phénacétyle en présence de brome. L'α-bromophénylacétate d'éthyle formé est ensuite chauffé à reflux dans l'aniline et hydrolysé en milieu alcalin. Une nitrosation de l'acide α-anilinophénylacétique, suivie d'une déhydratation dans l'anhydride acétique conduit à la sydnone 79 a [103] .



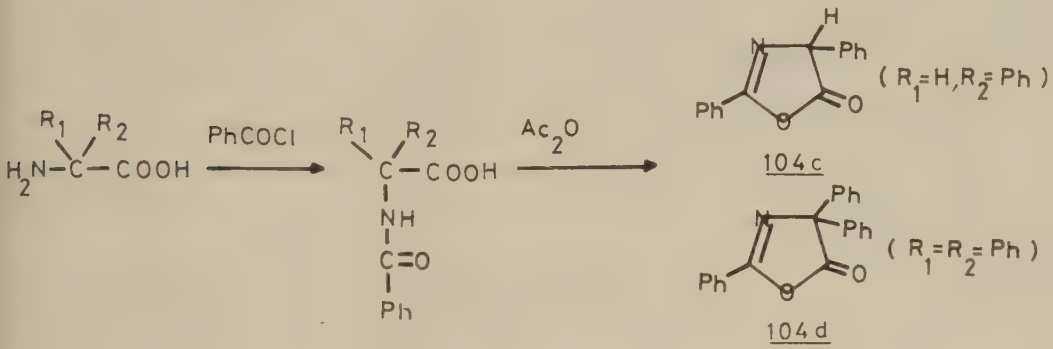
79 a

Pour synthétiser la diphényl-2,3 2H-azirine 92 nous avons fait réagir le trans-stilbène avec IN_3. L'erythro-azido-1 iodo-2 diphényl-1,2 éthane formé est alors traité par le tertio-butanolate de potassium. On isole de cette réaction le cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène [104] .
A la place de la méthode décrite par Fowler [104] , nous avons pour obtenir la diphényl-2,3 2H-azirine 92, pyrolysé le cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène à 420° et 0.001 mm de Hg. On obtient ainsi la 2H-azirine dans un rendement de 20 %, en chromatographiant sur colonne le pyrolysat.



92

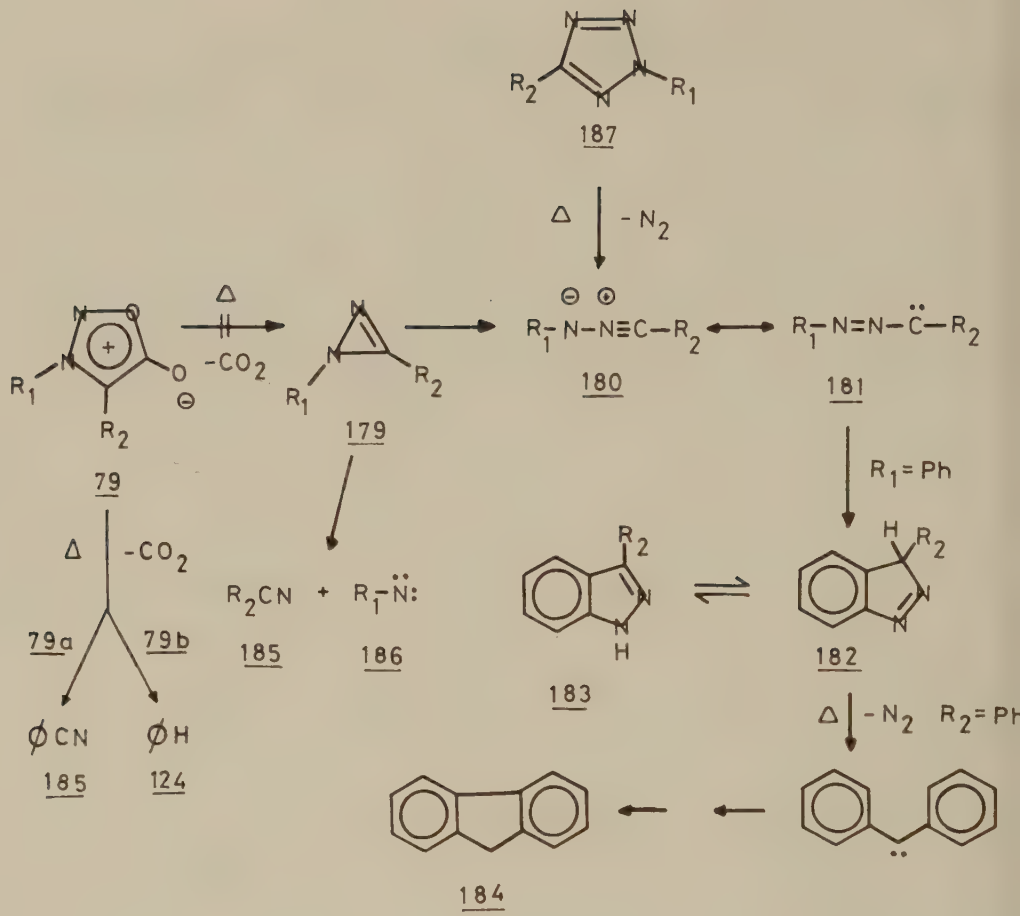
Nous avons synthétisé les diphényl-2,4 et triphényl-2,4,4 oxazoline-2 ones-5 104 c et 104 d respectivement à partir des acides phényl- et diphénylaminoacétiques. L'on traite ces acides avec le chlorure de benzoyle [105] . On obtient les acides phényl- et diphénylbenzoylaminoacétiques, qui une fois chauffés à reflux dans l'anhydride acétique donnent les oxazoline-2 ones 5 correspondantes [106] .



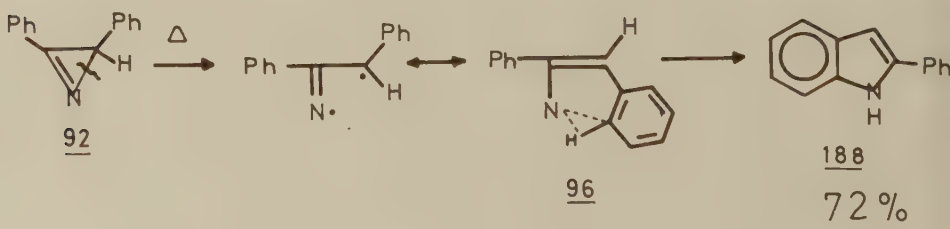
104 c

104 d

La pyrolyse à 470° et 0.001 mm de Hg de la diphényl-3,4 sydnone 79 a donne un mélange de produits parmi lesquels seul le benzonitrile, distillé du pyrolysat, a été identifié par ses spectres SM, IR et RMN (rendement 95 %).
La pyrolyse à 700° et 0.001 mm de Hg de la phényl-3 sydnone 79 b forme un mélange complexe de produits. Un seul a pu être isolé, par distillation du pyrolysat: il s'agit du benzène, identifié par ses spectres SM, IR et RMN (rendement 63 %).



La diphényl-2,3 2H-azirine 92 pyrolysée à 700° et 0.001 mm de Hg donne des cristaux jaunes condensés à la sortie du four. On les purifie en les chromatographiant sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$). On obtient uniquement le phényl-2 indole 188, identifié par ses spectres SM et UV (rendement 72 %).



Nous avons pyrolysé la diphényl-2,4 oxazoline-2 one-5 104 c à 460° et 0.001 mm de Hg. En distillant le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg on obtient un liquide incolore, constitué de benzonitrile 185 et de benzaldéhyde 194 a (R_1= H), identifiés par RMN et IR. Du résidu non distillable, une chromatographie sur colonne permet l'isolation de la N-benzoyl benzaldimine 193 a (R_1=H), identifiée par SM et IR (voir tableau 8, p. 60).
La triphényl-2,4,4 oxazoline-2 one-5 104 d pyrolysée à 800° et 0.001 mm de Hg forme le benzonitrile 185, isolé en distillant le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg, identifié par RMN et IR et la benzophénone 194 b (R_1=Ph), isolée du résidu de distillation par chromatographie sur colonne, identifiée par SM et IR (voir tableau 8, p. 60).
La N-benzoyl benzophénonimine 193 b, synthétisée au laboratoire, a été pyrolysée à 1000° et 0.001 mm de Hg. Il se forme, comme dans le cas de l'oxazoline-2 one-5 104 d, le benzonitrile 185 et la benzophénone 194 b.

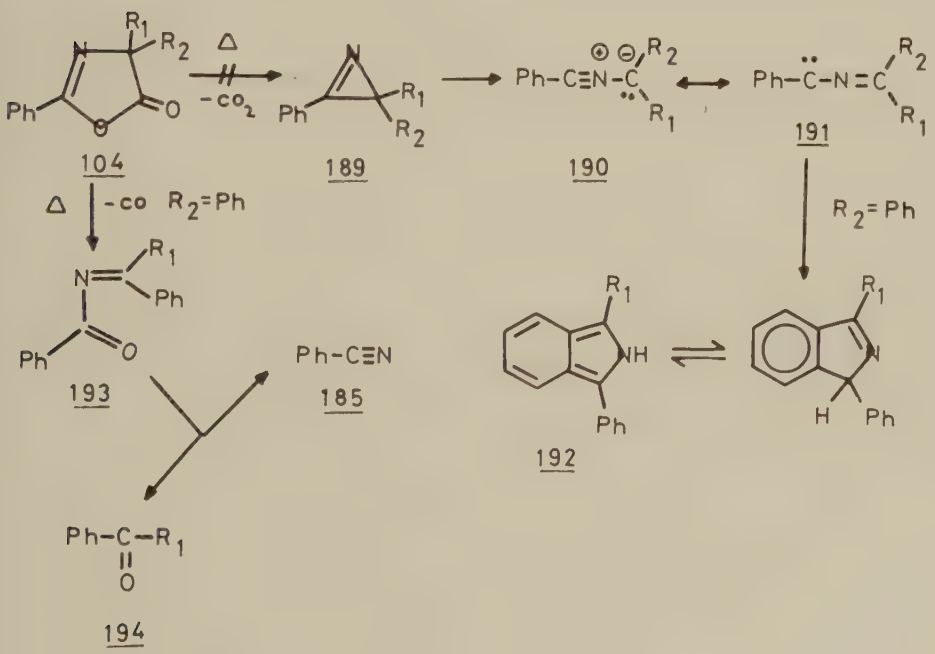


tableau 8

Pyrolyses des diphényl-2,4 et triphényl-2,4,4 oxazoline-2 ones-5 104 c et 104 d respectivement

	Tfour °C	P mm de Hg	Produits, rendements en %			
			Ph-CN 185	Ph-CHO 194 a	Ph-CO-Ph 194 b	Ph-CO-N=CHPh 193 a
104 c R_1=H, R_2=Ph	460	0.001	30.8	14.6		9.7
104 d R_1=R_2=Ph	800	0.001	75.6		22.8	

4.2. Discussion

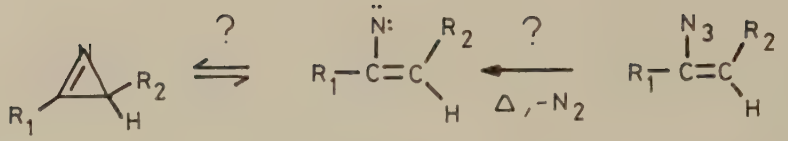
Nous avons pyrolysé en phase gazeuse la phényl-3 sydnone 79 b (R_1=Ph, R_2=H) et la diphényl-3,4 sydnone 79 a (R_1=R_2=Ph) dans le but d'étudier leur comportement. Se forme-t-il comme dans les photolyses un intermédiaire 1H-diazirine 179 et une nitrile-imine dipolaire 180 ? Si cela s'avère exact nous devrons observer dans le cas de la diphényl-3,4 sydnone, la formation de phényl-3 1H-indazole 183 (R_2=Ph), produit d'insertion C-H de l'azocarbène 181, ou de fluorène 184, formé par élimination de N_2 du 3H-indazole 182 (R_2=Ph). Ce sont des réactions connues et déjà observées dans les pyrolyses en phase gazeuse du diphényl-2,5 tétrazole 187 (R_1=R_2=Ph) [20] .

En pyrolysant la diphényl-3,4 sydnone à 470° et 0.001 mm de Hg nous obtenons un mélange de produits parmi lesquels seul le benzonitrile a été identifié (rendement 95 %). Les phényl-3 1H-indazole 183 (R_2=Ph) et fluorène 184, détectables par chromatographie sur couche mince, sont absents du pyrolysat. Cependant il faut noter que la diphényl-3,4 sydnone élimine bien une molécule de CO_2 pendant la pyrolyse (formation de neige carbonique dans la trappe à gaz, coloration rose du gaz lorsqu'on applique un arc électrique).

La scission éventuelle de la 1H-diazirine 179 pour former le benzonitrile 185 et le phénylnitrène 186 (R_1=Ph) est à écarter: en effet la pyrolyse de 79 a à 700° et 0.001 mm de Hg ne forme pas le cyano-1 cyclopentadiène (produit de contraction de cycle du phénylnitrène). L'absence du phénylnitrène dans la pyrolyse se trouve encore confirmée par le fait qu'à 560° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur) aucune trace d'azobenzène (produit de dimérisation du phénylnitrène) n'a été détectée.
Nous avons essayer de détecter par spectroscopie IR la tautomère de valence 80 (R_1=Ph,R_2=H) de la phényl-3 sydnone en la pyrolysant à 450° et 0.00001 mm de Hg, cependant sans résultat: on récupère uniquement le produit de départ.

Dans la pyrolyse de la diphényl-2,3 2H-azirine 92 on explique la formation du phényl-2 indole 188 à l'aide d'un mécanisme qui inclut tout d'abord une scission de la liaison carbone-azote pour former un vinylnitrène 96. Une insertion C-H du nitrène sur le groupe phényle adjacent conduit au phényl-2 indole. Ces résultats sont accord avec les travaux de Isomura [38 a][83] et Bergman [38 b] qui ont publié des études sur les réarrangements thermiques en solution diluées de quelques 2H-azirines, ainsi qu'avec les travaux de Rees [84] qui a pyrolysé en phase gazeuse une série de 2H-azirines. Ils postulent une scission C-N du précurseur qui conduit au vinylnitrène.

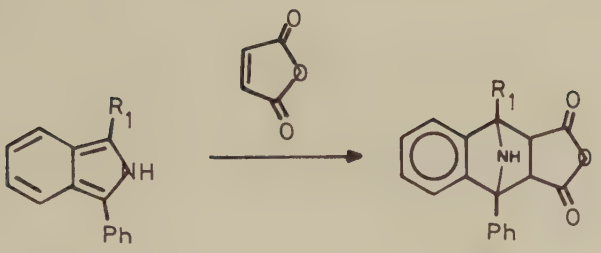
L'isomérisation thermique des 2H-azirines 95 en vinylnitrène 96 est-elle réversible ? Nous avons pyrolysé à 420° et 0.001 mm de Hg le cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène 100 (R_2=R_1=Ph) et avons obtenu la 2H-azirine correspondante 95 dans un rendement de 20 %. Deux mécanismes sont en général utilisés pour expliquer la transformation 100 → 95. L'un postule que l'azoture de vinyle 100 perd une molécule d'azote et forme le vinylnitrène 96 qui ensuite cyclise en 2H-azirine 95.



95 96 100

Le second mécanisme admet que l'azoture de vinyle se décompose en une réaction concertée d'élimination d'azote et de fermeture du cycle. L'abbé [39] grâce à des études cinétiques par IR sur la décomposition thermique en solution de plusieurs azotures de vinyle a montré que les énergies et entropies d'activation mesurées étaient incompatibles avec le mécanisme nitrène. Ces valeurs sont comparables à celles reportées pour le réarrangement de Curtius des azotures arylés orthosubstitués [40]. Les énergies et entropies d'activation pour une décomposition thermique des azotures arylés via un intermédiaire nitrène sont usuellement plus élevées: Ea $\simeq$ 38 kcal/mol., $\Delta S^{\ddagger}$ = 18 eu [41][42].

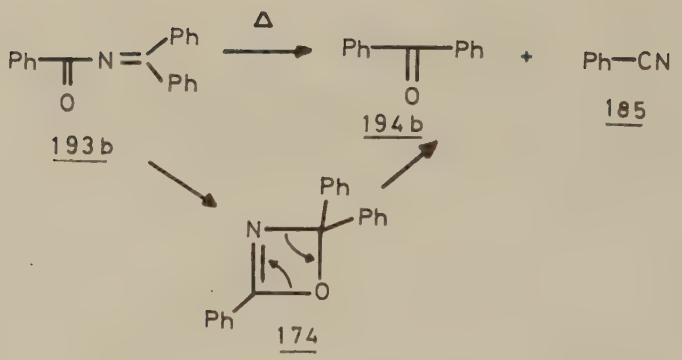
La diphényl-2,4 oxazoline-2 one-5 104 c par thermolyse en phase gazeuse n'élimine pas une molécule de CO_2 comme l'ont observé Schmid [37] en photolysant des oxazoline-3 ones-5, ou Steglich [43 a,b] en thermolysant en solution des oxazoline-2 et -3 ones-5 et mettant en évidence la formation d'un intermédiaire nitrile-ylide. Si dans notre cas un intermédiaire de ce type était formé nous devrions observer la formation de phényl-1 isoindole 192 (R_1=H), produit d'insertion C-H intramoléculaire de l'iminocarbène 191 et mésomère du nitrile-ylide 190. Plusieurs tentatives à différentes températures ont été effectuées dans le but d'isoler le phényl-1 isoindole sous la forme de son adduit stable avec l'anhydride maléique 195 [85], mais toujours sans succès.



192 195

Les seuls produits identifiés dans la pyrolyse sont la benzaldéhyde 194 a et le benzonitrile 185. On explique la formation de ces produits par l'élimination d'une molécule de CO du précurseur qui donne une N-benzoyl benzaldimine 193 a (R_1=H). On peut l'isoler lorsque les conditions de pyrolyse sont suffisamment douces (460° et 0.001 mm de Hg). La scission de cette imine conduit aux produits identifiés dans la pyrolyse (voir tableau 8, p. 60).

La pyrolyse de la triphényl-2,4,4 oxazoline-2 one-5 104 d ne forme pas de diphénylisoindole 192 (R_1=Ph), prouvant par là qu'il n'y a pas d'intermédiaire nitrile-ylide formé dans la réaction. On isole uniquement le benzonitrile 185 et la benzophénone 194 b. Le processus de leur formation inclut là aussi une élimination d'une molécule de CO du précurseur, suivie d'une scission de la N-benzoyl benzophénonimine 193 b (R_1=Ph) préalablement formée (voir tableau 8, p. 60).
La N-benzoyl benzophénonimine synthétisée au laboratoire et pyrolysée dans les mêmes conditions que le précurseur 104 d à 1000° et 0.001 mm de Hg, forme également le benzonitrile et la benzophénone. Un mécanisme possible consiste en une cyclisation intramoléculaire de la N-benzoyl benzophénonimine 193 b en oxazète 174, suivie de fragmentations. On pourrait le prouver par substitutions.

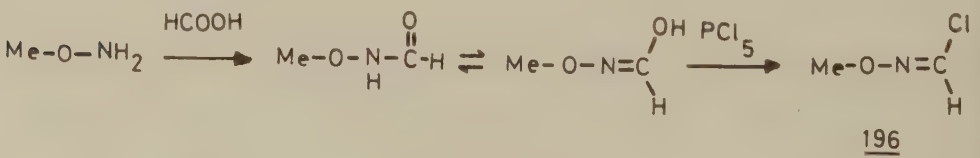


193b 194b 185 174

5. Contribution à l'étude des O-esters de l'acide fulminique

5.1. Résultats

Nous avons synthétisé le méthylformylchloridoxime 196 en faisant réagir l'O-méthylhydroxylamine [109] avec l'acide formique. Un traitement avec PCl_5 de l'acide méthylformhydroxamique ainsi formé [89] conduit au produit désiré [110] .



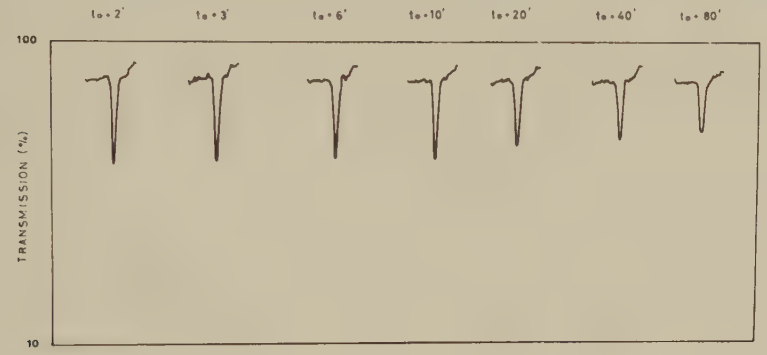
196

Le méthylformylchloridoxime 196 est solubilisé dans de l'éther anhydre. On refroidit à - 20° et ajoute KOH pulvérisé. On observe instantanément la formation d'une odeur nauséabonde, semblable à celle des isonitriles. Le spectre IR de cette solution fait apparaître une absorption caractéristique à 2336 cm^{-1}. On effectue plusieurs spectres de cette solution à intervalles réguliers et l'on constate une lente diminution dans l'intensité de l'absorption caractéristique (voir figure 5, p. 65). A titre de comparaison, les spectres IR d'une solution éthérée d'N-oxyde d'acétonitrile 198, pris également à des intervalles réguliers, montrent eux aussi une lente décroissance de l'absorption caractéristique à 2323 cm^{-1} (voir figure 6, p. 65).

figure 5

spectre IR

Décroissance de l'absorption caractéristique (2336 cm^{-1}) d'une solution éthérée de méthylformylchloridoxime 196 (KOH présent)

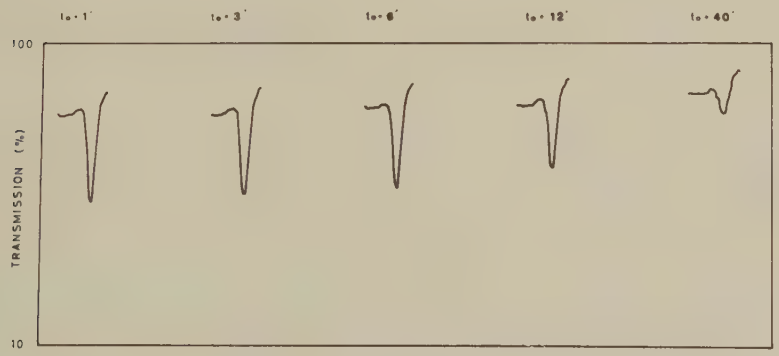


to = addition de KOH en poudre

figure 6

spectre IR

Décroissance de l'absorption caractéristique (2323 cm^{-1}) d'une solution éthérée d'N-oxyde d'acétonitrile 198



to = remplissage de la cuvette

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) de la solution éthérée du méthylformylchloridoxime (KOH présent) révèle la présence d'un seul pic t_R = 5.2 min.. A titre de comparaison le temps de rétention de 196 est de 4.8 min. (carbowax 10 %, 9 min. isotherme, 50-80°/1° par min., T inj.-dét.: 100°, débit gaz porteur N_2: 220 ml/min., diamètre colonne: 1 cm., longueur: 3 m). La solution est ensuite réchauffée à 25° et maintenue à cette température pendant deux heures (il faut éviter de la chauffer davantage surtout en phase concentrée, car elle explose violemment). On évapore l'éther au "Rotovapeur" (0°/15 mm de Hg) et on obtient une huile légèrement jaune présentant une forte odeur de base organique. Une analyse par CPG montre qu'un grand nombre de produits s'est formé dans la réaction. Trois seulement ont pu être identifiés, il s'agit de l'iminocarbonate de méthyle 201, du cyanoiminocarbonate de méthyle 202 et du diiminooxalate de méthyle 203 (voir tableau 9).

tableau 9

Produits isolés dans la réaction du méthylformylchloridoxime 196 avec KOH en poudre

Produits a), rendements en % b)		
201	202	203
51 c)	3 d)	9 e)

a) séparés par CPG préparative, carbowax 10 %, 9 min. isotherme, 50-80°/1° par min., T inj.-dét.: 100°, débit gaz porteur N_2: 250 ml/min., diamètre colonne: 1 cm, longueur: 3 m.

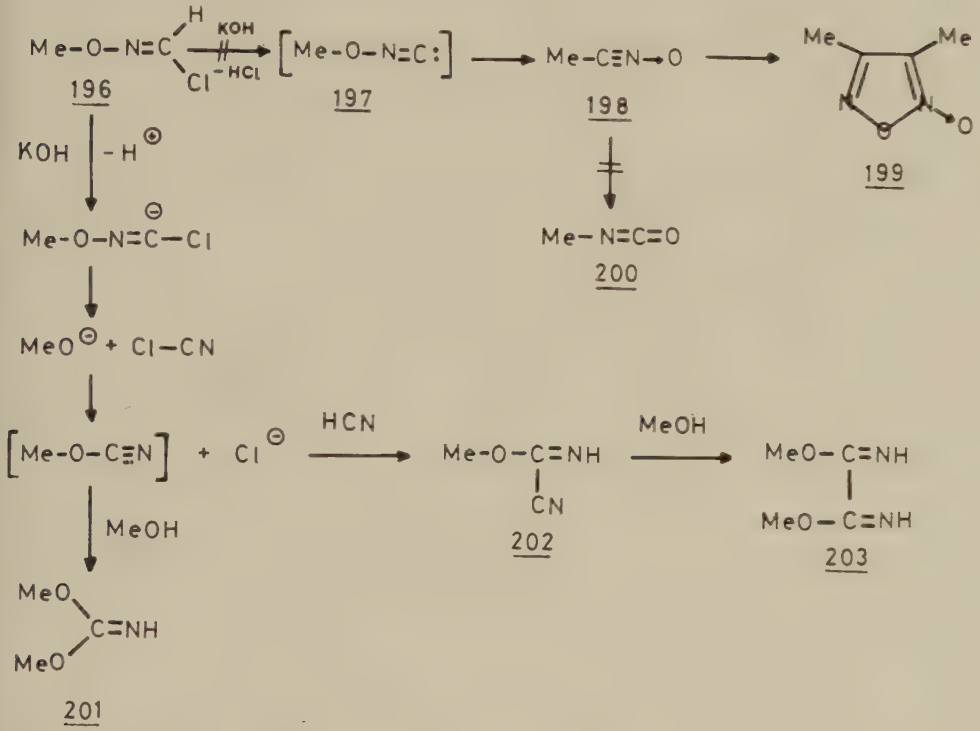
b) basés sur la surface relative des pics, déterminés par CPG, sans facteurs de correction, détecteur à ionisation de flamme.

c) identifié par son t_R, SM et IR.

d) identifié par son t_R uniquement.

e) identifié par son t_R et SM.

Un mécanisme possible, expliquant la formation de ces trois produits est indiqué ci-dessous:



Si l'intermédiaire fulminate 197 est bien formé dans la réaction du méthylformylchloridoxime avec KOH, on devrait pouvoir l'isoler sous la forme de son produit d'addition, lorsqu'on y ajoute H_2O.

196 est dissout dans de l'éther anhydre et refroidit à - 20°. On y ajoute KOH pulvérisé et on observe aussitôt la formation de l'odeur caractéristique des isonitriles. Après que la solution ait réagit on ajoute H_2O. On obtient un seul produit (voir partie expérimentale p.113) dont les points de fusion, R_f, SM et IR présentent de grandes similitudes avec ceux du carbamate de méthyle. Par contre une étude comparative par CPG du produit de la réaction avec des échantillons authentiques du carbamate de méthyle 206, de l'acide méthylformhydroxamique 205 et de l'acide acéthydroxamique 204, indique une nette différence dans leur temps de rétention (voir tableau 10, p. 68).

tableau 10

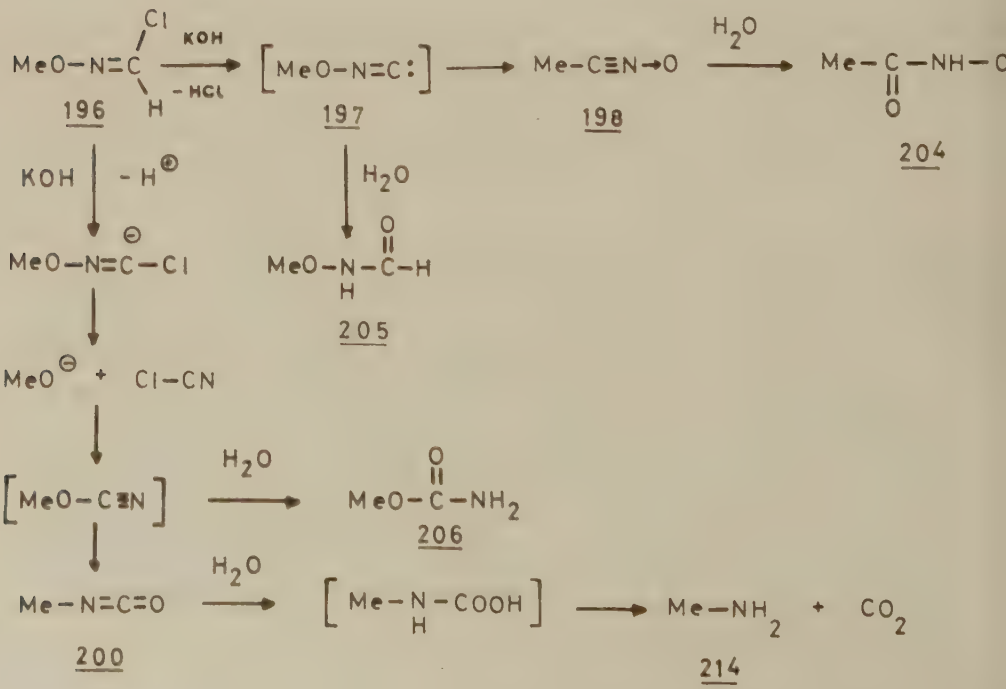
Etude comparative par CPG du produit de la réaction de 196 avec H_2O (milieu: KOH en poudre)

	Produit de la réaction c)	205	206	204
t_R (min.)				
a)	10.6	14.2	14.2	3.6
b)	22.2	3.2	8.6	ne sort pas

a) SE 30 20 %, isotherme 100°, T inj.-dét.: 180°, débit gaz porteur N_2: 50 ml/min., diamètre colonne: 1 cm, longueur: 3m.

b) carbowax 10 %, isotherme 150°, T inj.-dét.: 180°, débit gaz porteur N_2: 250 ml/min, diamètre colonne: 1 cm, longueur: 3 m.

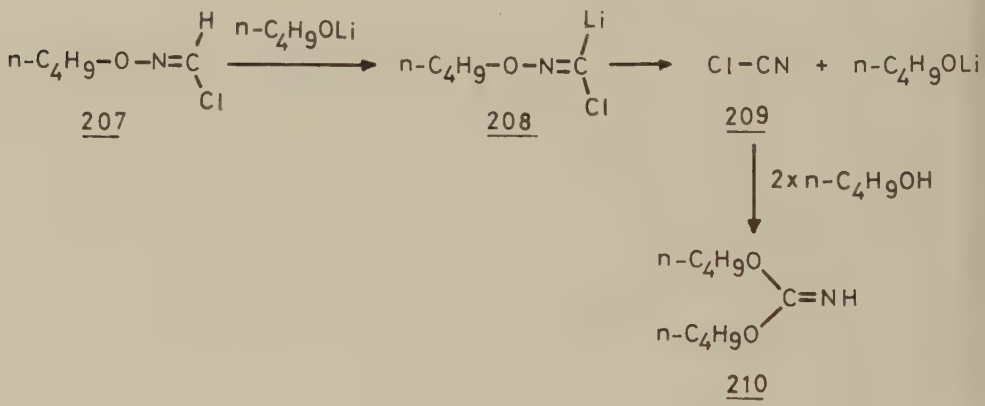
c) non identifié (voir partie expérimentale p.113)



5.2. Discussion des résultats

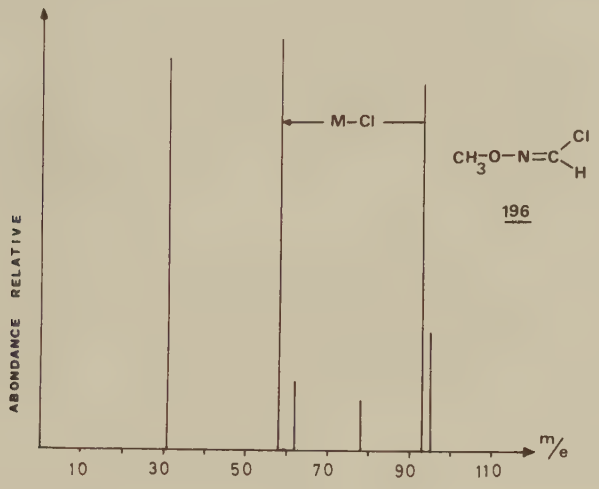
Les spectres IR de la solution éthérée de méthylformylchloridoxime 196 (figure 5, p. 65) peuvent difficilement nous faire supposer que l'intermédiaire fulminate 197, une fois formé dans la réaction, se réarrange en N-oxyde d'acétonitrile 198. Si cela s'avérait exact on devrait isoler du mélange réactionnel le furoxane 199, produit de dimérisation de l'N-oxyde d'acétonitrile.
Lorsqu'on chauffe un nitrile-oxyde au-dessus de sa limite de stabilité thermique, on initie deux réactions compétitives qui sont la dimérisation en furoxane et le réarrangement en isocyanate. D'après les quelques informations obtenables [81], il semble que la dimérisation prédomine lorsqu'augmente l'instabilité du nitrile-oxyde. Le réarrangement en isocyanate n'a jamais été observé dans les nitrile-oxydes aliphatiques à bas poids moléculaire. Les nitrile-oxydes aromatiques de stabilité modérée dimérisent quantitativement à température ambiante. Cependant un chauffage rapide favorise leur isomérisation en isocyanate. Ce comportement suggère des énergies d'activation très différentes pour ces deux réactions.
La bande d'absorption observée à 2336 cm^{-1} ne peut pas être attribuée à l'intermédiaire fulminate 197, les absorptions caractéristiques des isocyanures se trouvant à de plus basses énergies, aux environs de 2100 cm^{-1}. Elle ne peut pas non plus être attribuée à l'isomère 198, son absorption caractéristique se situant à 2323 cm^{-1}. De plus le furoxane 199, produit de dimérisation de 198, n'a pas été détecté dans le mélange réactionnel.
Le mécanisme proposé pour la formation des produits 201, 202 et 203 (voir p. 67) nécessite une décomposition de la molécule de départ 196. Il inclut la formation d'un intermédiaire cyanate, suivie d'une addition de MeOH qui donne l'iminocarbonate de méthyle 201. L'addition d'HCN sur 201 forme le cyanoiminocarbonate de méthyle 202. Il fixe à son tour une molécule de MeOH et donne le diiminooxalate de méthyle 203.

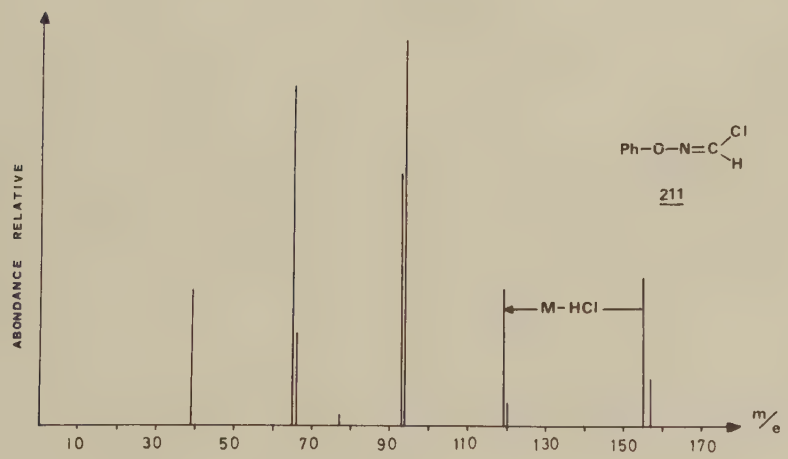
Une réaction de même type a été effectuée en partant du n-butylformylchloridoxime 207 [88] . Le déhydrochloration effectuée à l'aide de bases fortes comme le tertio-butanolate de potassium ou le n-butanolate de lithium procéderait via la formation de l'intermédiaire métallé 208, produit se scindant alors en butanolate métallé et en chlorure de cyanogène 209, identifiable par IR. Le produit final de la réaction, l'iminocarbonate de n-butyle 210 se forme par addition de deux molécules d'alcool n-butylique sur le chlorure de cyanogène [88] .

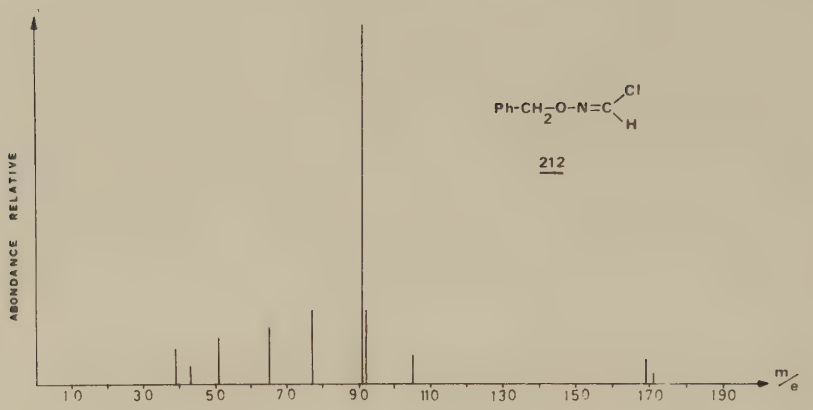


Comme aucun des produits 204, 205, 206 et 214 n'est formé lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution de 196 (milieu: KOH) (voir schéma p. 68 et tableau 10, p. 68), on en conclut qu'aucun des intermédiaires fulminate 197, N-oxyde d'acétonitrile 198, cyanate ou isocyanate 200, et par voie de conséquence le chlorure de cyanogène 209 n'est formé dans la réaction. La réaction décrite par Biddle [89] ne forme donc pas d'intermédiaire fulminate. Même si 204 avait été observé, il n'aurait pas été une évidence pour un intermédiaire du type 197. En effet, l'anion correspondant à la base conjuguée du produit de départ 196 peut subir une migration aniotropique et conduire à la formation de produits 204, sans passer par un fulminate intermédiaire. Des études similaires sur le phénylformylchloridoxime 211 et le benzylformylchloridoxime 212 n'ont pu être effectuées, car ces précurseurs se sont révélés stables vis à vis de bases comme l'hydroxyde de potassium, la triéthylamine et le bis-diméthylamino-1,8 naphtalène ("proton sponge").

L'analyse des spectres de masse de 196, 211 et 212 montre que seul 211 élimine HCl par impact électronique (m/e = 119 ($[M-36]^+$, 35) formant peut-être l'espèce fulminate. Ceci nous suggère qu'on pourrait pyrolyser des précurseurs de ce type dans des conditions qui restent encore à déterminer. Cela pourrait constituer un excellent moyen d'investigation pour étudier la formation et l'isomérisation des fulminates arylés.

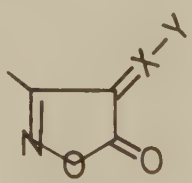






212

Parallèlement à la rédaction de cette thèse, de nouveaux résultats obtenus dans ces laboratoires, montrent que l'on peut obtenir les isocyanamines en phase gazeuse en pyrolysant des isoxazolones 213 [90] (Y-X = R-NH-N).



213

Ces molécules réagissent bien comme des carbènes (insertion dans les liaisons C-H aromatiques). On peut espérer que les fulminates seront obtenables de la même manière (Y-X = R-O-N).

6. Conclusions générales

Des calculs thermochimiques ont permis de calculer les enthalpies de formation de tous les produits et intermédiaires réactifs intervenant dans l'interconversion pyridylcarbène-2 - phénylnitrène. L'analyse expérimentale du profil énergétique de la réaction C_6H_5N permet de mettre en évidence le phénomène d'activation chimique qui explique les différences observées dans les rendements en produits de pyrolyse, notamment le rapport azobenzène 39/cyano-1 cyclopentadiène 41. La comparaison de la thermolyse de l'azoture de l'o-toluyle avec celle de la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine apporte de nouvelles preuves de l'existence du phénomène d'activation chimique.

Les pyridylnitrènes dans leur réaction d'expansion font apparaître à la fois des propriétés nucléophiles et électrophiles. La présence de groupe attracteur d'électrons sur le système hétéroaromatique accélère cette isomérisation lorsque le nitrène et le cycle sont rendus plus électrophiles et que les LUMO sont basses en énergie. Il y a au moins deux sortes de mécanismes de contraction du cycle, l'un direct qui donne un C-nitrile et un autre indirect via l'intermédiaire iminoazacyclohexadiènylidène.

Les sydnones par thermolyses en phase gazeuse éliminent une molécule de CO_2, sans former d'intermédiaires nitrile-imine. Les produits isolés sont le benzonitrile 185 ou le benzène 124. La diphényl-2,3 2H-azirine en phase gazeuse rompt sa liaison C-N pour engendrer un vinylnitrène qui se réarrange en phényl-2 indole. Les oxazoline-2 ones-5 éliminent en phase gazeuse une molécule de CO et forment une N-benzoyl imine. Les produits isolés dans la réaction proviennent de la scission de cette imine.

La réaction décrite par Biddle [89] comme formant des intermédiaires fulminates, engendrés par déhydrohalogénation de formylchloridoxime a été étudiée. Il ressort des expériences que la formation de tels intermédiaires est improbable dans ces conditions. La formation des produits isolés dans les réactions de 196 (voir p. 66 et 68) demeure inexplicable.

7. PARTIE EXPERIMENTALE

7.1. Généralités

L'appareil de pyrolyse décrit dans la figure 7, p. 76, consiste en un tube de quartz horizontal de dimensions 32 x 2.5 cm. Il est chauffé par un four Heraeus ROK 3/30 et est calibré à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh. La pression dans le système est lue sur une jauge Pirani 11 Edwards ou Penning 8 Edwards; elle correspond à la pression du gaz s'échappant de la trappe plongeant dans l'azote liquide. Elle est obtenue par une pompe Speedivac ISC 30 A à un étage et une pompe à diffusion à mercure (performance 10^{-3} Torr), ou par une pompe "Diffstak" Edwards à trois étages (performance 10^{-5} Torr). Elle ne correspond pas à la pression à l'intérieur du tube de pyrolyse, qui doit être notablement plus haute. Lorsqu'on utilise l'azote comme gaz porteur, le réglage de la pression du gaz dans le système s'effectue à l'aide d'une colonne capillaire en verre remplie partiellement de poudre de verre (voir figure 7, p. 76).
Les substances solides sont sublimées directement dans le tube de pyrolyse à l'aide d'une bande chauffante. Les liquides y sont distillés. Les pyrolysats sont retenus dans une trappe plongeant dans N_2 liquide. Les liquides à bas poids d'ébulition y sont distillés directement et recueillis dans un ballon refroidi dans N_2 liquide. Les produits liquides peu volatils sont extraits avec de l'éther ou du chloroforme pour analyse IR, UV, RMN et SM ou pour être injectés dans un chromatographe semi-préparatif Hewlett-Packard 5750 G muni d'un détecteur à conductivité thermique ou dans un chromatographe préparatif Carlo Erba "Fractovap" 2400 TV muni d'un détecteur à ionisation de flamme.
Les chromatogrammes des mélanges complexes sont toujours comparés à ceux des solutions de référence, contenant autant que possible tous les composants du mélange à étudier.

La surface relative des pics a été calculée par la méthode des pesées, plus précise que celle du planimètre. Les produits de pyrolyse solides, généralement se condensent à la sortie immédiate du four, ils sont recristallisés, sublimés ou gaz-chromatographiés lorsque cela s'avère nécessaire. Les produits noirs et charbonneux déposés dans le tube de quartz et à la sortie du four n'ont pas été analysés. Tous les composés ont été identifiés en comparant leut temps de rétention et leurs spectres avec ceux d'authentiques échantillons du commerce ou synthétisés au laboratoire.
Les spectres de résonnance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 A (60 MHz), le tétraméthylsilane (TMS) étant utilisé comme standard interne.
Les spectres de masse (SM) ont été déterminés avec un appareil Bell et Howell CEC 21-490 à 70 eV, par introduction directe des échantillons dans la source (200^{D}).
Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été mesurés avec un spectromètre Beckman IR.20 A,
les spectres d'absorption ultraviolette (UV) avec un spectromètre Beckman DB-G ou avec un Unicam SP 1800 lorsque les coefficients d'extinction (ε) étaient désirés.
Les spectres Raman ont été déterminés à l'aide d'un appareil "Spex" 1403 à double monochromateur du type "Czerny-Tuner", muni d'une source laser (Krypton 647 nm) Spectra-Physics, de puissance 400 mW, largeur de fente 300 μ. Les échantillons sont dissouts dans l'acétone et introduits dans des tubes capillaires.
Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés sur un Büchi Schmeltzpunktbestimmungsapparat ou sur un microscope à point de fusion Reichert.
Les microanalyses ont été effectuées par M. E. Thommen de l'institut de chimie organique de l'Université de Bâle.

Abréviations utilisées

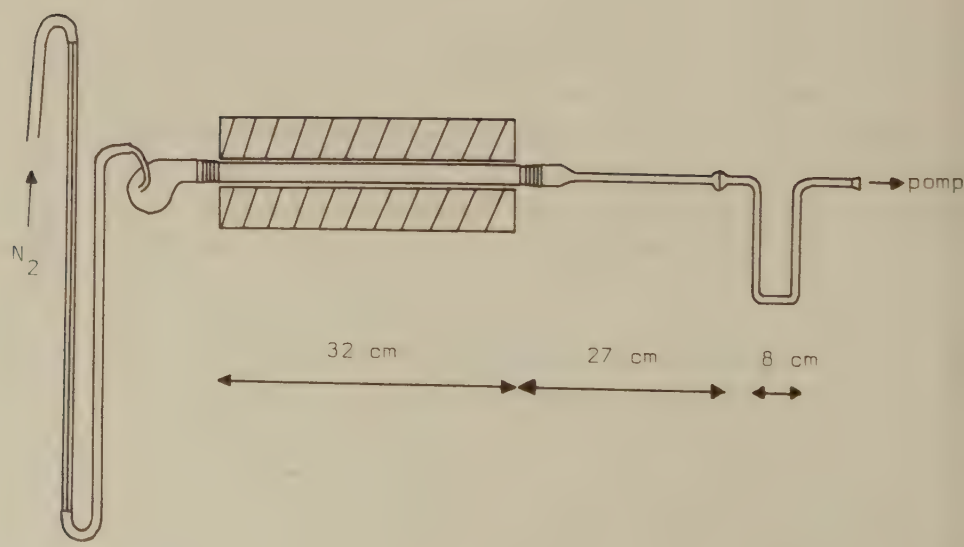
AcOH = acide acétique ; Ac_2O = anhydride acétique ; DMF = diméthylformamide ; MeOH = méthanol ; EtOH = éthanol ; Et_2O = éther éthylique ; PF = point de fusion ; PE = point d'ébulition ; Rdt = rendement ; t_R = temps de rétention ; R_f = vitesse relative de la limite frontale d'une zone ; T probe = température de la sonde ; CPG = chromatographie en phase gazeuse ; "Rotovapeur" = évaporateur rotatif (Büchi).

SM: les abondances relatives (indiquées entre parenthèses) sont exprimées en pour cent du pic de base.

RMN: s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; m = multiplet ; les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

IR: s = fort ; m = moyen ; w = faible.

figure 7



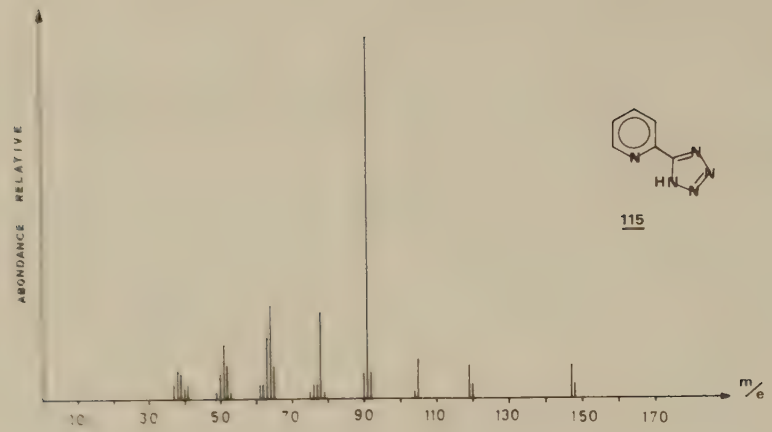
7.2. Interconversion carbène-nitrène

7.2.1. Synthèses des précurseurs et produits de référence

(Tétrazolyl-5)-2 pyridine 115

Elle a été synthétisée en adaptant la méthode décrite par Velstra [91] .
Nous avons utilisé comme solvant le DMF à la place du mélange acide acétique-isopropanol, et chauffé à 100° pendant 5 h 30' au lieu des 160° pendant 100 h prescrits par l'auteur [91] . Ce qui a permis d'augmenter le rendement de 12 %. La technique d'isolation et de purification du produit est la même que celle utilisée par l'auteur.
On ajoute 5.2 g (50 mmoles) de picolinonitrile, 3.9 g (60 mmoles) de NaN_3 et 2.9 g (54 mmoles) de NH_4Cl dans 50 ml de DMF absolu. On agite magnétiquement et chauffe à 100° pendant 5 h 30' le ballon muni d'un réfrigérant et d'un tube de $CaCl_2$. On laisse ensuite reposer le mélange réactionnel pendant la nuit à température ambiante. Puis on filtre, lave avec un peu de DMF absolu et évapore le solvant au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg). Les dernières traces de solvant sont enlevées à la pompe à palettes (50°/0.01 mm de Hg). On ajoute ensuite 30 ml d'eau et goutte à goutte HCl conc. jusqu'à pH = 2. On filtre et recristallise dans H_2O. Rdt. 5.2 g (71 %) (litt. 58.7 % [91]). PF = 213-215° (litt. déc. 212° [91]).

SM: température de la sonde (T probe): 150°
m/e = 148 ($[M+1]^+$, 4) ; 147 ($[M]^+$, 9) ; 120 (4) ; 119 ($[M-28]^+$, 9) ; 105 (11) ; 104 (2) ; 92(7) ; 91 ($[M-56]^+$, 100) ; 90 (4) ; 78 (24) ; 77 (4) ; 64 (26) ; 63 (17) ; 52 (9) ; 50 (7) ; 39 (7) ; 38 (8).

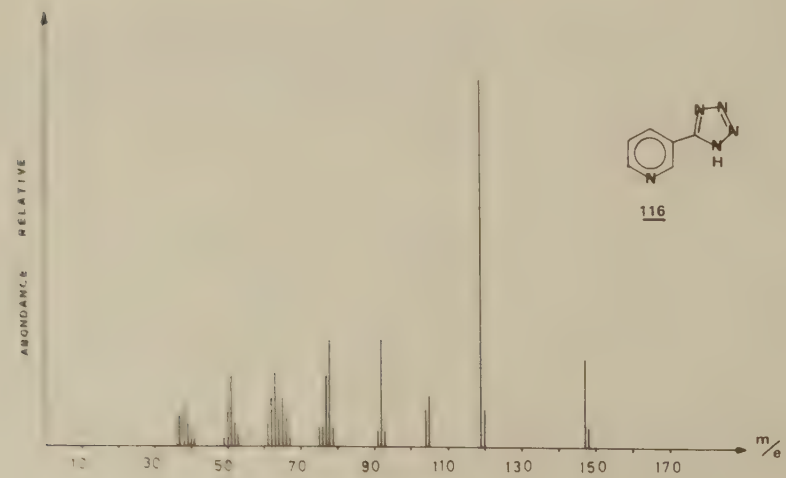


115

(Tétrazolyl-5)-3 pyridine 116

La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115.
Rdt. 6.5 g (88.4 %) (litt. 31.1 % [91]). PF = 238-242° (litt. 136-137° [91]).

SM : T probe: 180°
m/e = 148 ($[M+1]^+$, 5) ; 147 ($[M]^+$, 24) ; 120 (10) ; 119 ($[M-28]^+$, 100) ; 105 (14) ; 104 (10) ; 92 (29) ; 91 ($[M-56]^+$, 4) ; 78 (29) ; 77 (19) ; 65 (13) ; 64 (17) ; 63 (20) ; 62 (13) ; 52 (6) ; 51 (20) ; 50 (11) ; 39 (7) ; 38 (11

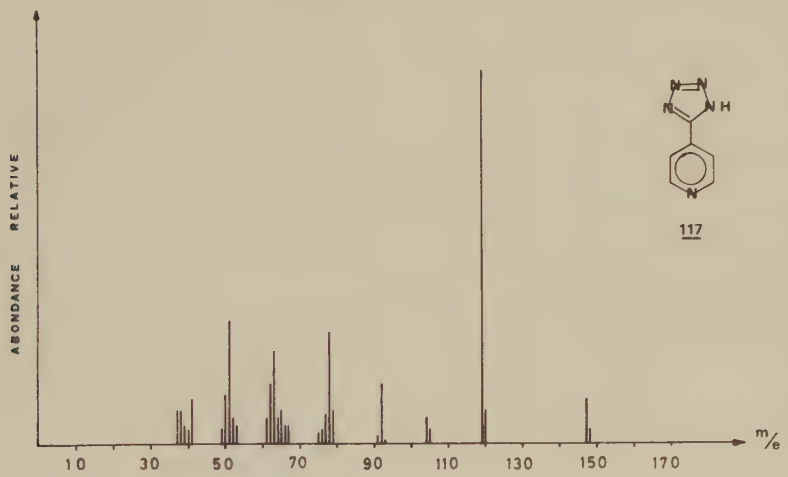


116

(Tétrazolyl-5)-4 pyridine 117

La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115.
Rdt. 28.2 g (79.9 %) (litt. 42.8 % [91]). PF = déc. 266-267° (litt. déc. 254° [91]).

SM: T probe: 200°
m/e = 148 ([M+1]$^+$, 4) ; 147 ([M]$^+$,12) ; 120 (9) ; 119 ([M-28]$^+$, 100) ; 105 (4) ; 92 (16) ; 91 ([M-56]$^+$, 2) ; 78 (30) ; 77 (8) ; 65 (9) ; 64 (7) ; 63 (25) ; 62 (17) ; 52 (7) ; 51 (33) ; 50 (13) ; 41 (12) ; 38 (9) ; 37 (9).



117

Hydrazone de la pyridine carboxaldéhyde -4 [92]
On refroidit sur un bain de glace 9.2 g (187.8 mmoles) d'hydrate d'hydrazine (98 %) et on ajoute ensuite, en agitant, goutte à goutte 11.3 g (105.6 mmoles) de pyridine carboxaldéhyde-4 (durée de l'addition 30 min.). On enlève l'eau et l'excès d'hydrazine de la solution obtenue en la chauffant à 60° sous pression réduite (14 mm de Hg). Le reste de la solution est ensuite distillé et on récolte la fraction passant à 95-107°/0.05 mm de Hg (litt. 125-127°/1-2 mm de Hg [92]) sous la forme d'un liquide visqueux jaune. Rdt. 8.7 g (68.1 %) (litt. 70 % [92]).

MnO_2 actif [93]

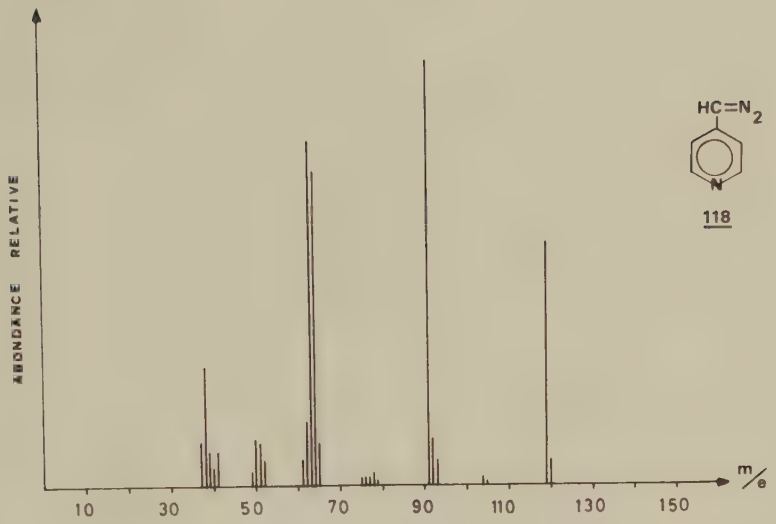
On ajoute simultanément goutte à goutte, pendant une heure, à 96 g (607.6 mmoles) de $KMnO_4$ dans 600 ml d'eau, 84 g (497 mmoles) de $MnSO_4 \times H_2O$ dans 150 ml d'eau et 120 ml d'NaOH à 40 %. Une fois l'addition terminée, on agite encore une heure. On filtre sur Büchner et lave avec H_2O jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. On sèche ensuite à l'étuve pendant 12 h à 120°. Rdt. 65 g (67.6 %) (litt. 95.6 % [93]).

Diazométhyl-4 pyridine 118 [92]

On mélange 8.7 g (72.5 mmoles) d'hydrazone de la pyridine carboxaldéhyde-4 et 21.8 g (250.9 mmoles) de MnO_2 actif dans 220 ml de $CHCl_3$. On refroidit à 0° sur un bain de glace et agite pendant 3 h 30'. On filtre ensuite sur verre fritté G4 et évapore à l'abri de la lumière le chloroforme au "Rotovapeur" (0°/15 mm de Hg) en prenant soin d'intercaler entre la trompe et le "Rotovapeur" un flacon sécheur rempli de pastilles de KOH. La solution restante est distillée et on récolte la fraction passant à 35-37°/0.05 mm de Hg (litt. 54°/1-2 mm de Hg [92]) sous la forme d'un liquide orange qui se prend en masse lorsqu'on le refroidit. Il se décompose lentement à 0° au contact de l'air. Rdt. 5.4 g (62.6 %). Il peut être conservé à - 25° pendant plusieurs mois à l'abri de la lumière et recristallisé dans l'EtOH.

SM: T probe: 55°

m/e = 120 ($[M+1]^+$, 6) ; 119 ($[M]^+$, 57) ; 92 (11) ; 91 ($[M-28]^+$, 100) ; 65 (10) ; 64 (74) ; 63 (81) ; 62 (15) ; 52 (6) ; 51 (10) ; 50 (11) ; 41 (8) ; 39 (8) ; 38 (28) ; 37 (10)

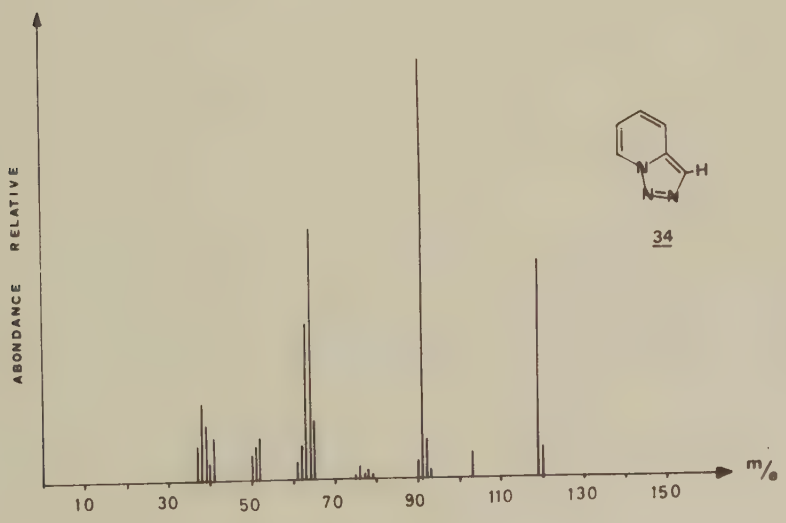


v-triazolo[1,5-a]pyridine 34

Nous avons utilisé comme produit de référence un échantillon préparé selon la méthode décrite par Boyer [94].

SM: T probe: 40°

m/e = 120 ([M+1]$^+$, 7) ; 119 ([M]$^+$, 52) ; 103 (6) ; 92 (9) ; 91 ([M-28]$^+$, 100) ; 76 (3) ; 65 (14) ; 64 (60) ; 63 (37) ; 52 (10) ; 51 (8) ; 41 (10) ; 39 (13) ; 38 (18).



Cyano-1 cyclopentadiène 41

Nous l'avons obtenu en pyrolysant le 1H-benzotriazole 125 [19]. Pour les constantes physiques voir p. 85.

Méthoxy-1 méthyl-2 pyridinium méthylsulfate [96]

On ajoute dans un ballon de 3 cols de 250 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à addition munie d'un tube de $CaCl_2$, 20 g (183.5 mmoles) d'N-oxyde de la méthyl-2 pyridine. On agite et ajoute goutte à goutte 23.1 g (183.5 mmoles) de diméthylsulfate de façon à ce que la température de la solution atteigne 80-90° et se maintienne dans cet intervalle. La solution est ensuite chauffée pendant 2 h à 90-100°. Le sel fondu est alors transféré dans un cristallisoir et refroidit sous vide dans un dessicateur. Rdt. 42 g (97.4 %) (litt. 100 % [96]) masse blanche cristalline.

Méthyl-6 pyridine carbonitrile-2 [96]

On dissout 190 g (3.88 moles) de NaCN dans 520 ml d'eau et agite en faisant passer un courant de N_2 pendant une heure. On refroidit alors la solution à 0° sur un bain de glace et ajoute goutte à goutte une solution de 292 g (1.24 moles) de méthoxy-1 méthyl-2 pyridinium méthylsulfate dans 380 ml d'eau pendant 2 h. La solution est conservée au freezer pendant la nuit et ensuite agitée à température ambiante pendant 6 h. On extrait trois fois avec 600 ml de $CHCl_3$, combine les phases organiques et sèche sur $MgSO_4$ anhydre. On filtre et évapore le chloroforme. Le résidu brut de cyanopicolines est ensuite transféré à chaud dans un appareil à distillation muni d'une colonne à fractionner "Vigreux". On distille sous vide (0.005 mm de Hg) et récolte trois fractions. La première distille à 55-58° et contient essentiellement la méthyl-6 pyridine carbonitrile-4. La seconde, distillant à 59-63° est un mélange des deux isomères. La troisième distille à 65-67° et ne contient que la méthyl-6 pyridine carbonitrile-2, qui cristallise à température ambiante sous la forme d'aiguilles blanches. Rdt. 23 g (15.1 %) (litt. 40-46 % [96])(basé sur l'N-oxyde de la méthyl-2 pyridine). PF = 68-70° (litt. 71-73° [96]).

SM: T probe: 40°
m/e = 118 ($[M]^+$, 100) ; 103 ($[M-15]^+$, 6) ; 91 ($[M-27]^+$, 37).

IR ($CHCl_3$): ν = 850 (w) ; 1000 (m) ; 1380 (w) ; 1460 (s) ; 1590 (s) ; 2240 (CN, m) cm^{-1}.

(Tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128

La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115.
On ajoute 1 g (8.5 mmoles) de méthyl-6 pyridine carbonitrile-2, 0.65 g (10 mmoles) de NaN_3 et 0.5 g (9.3 mmoles) de NH_4Cl dans 20 ml de DMF absolu. On agite magnétiquement et chauffe à 150° pendant 5 h le ballon muni d'un réfrigérant et d'un tube $CaCl_2$. On filtre, lave avec un peu de DMF absolu et évapore le solvant au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg). On élimine les dernières traces de DMF à la pompe à palettes (50°/0.01 mm de Hg). On ajoute à l'huile brune quelques ml d'eau et acidifie avec HCl conc.. On filtre et recristallise dans H_2O. On purifie encore par sublimation (100°/0.01 mm de Hg). Rdt. 1.1 g (80 %). PF = 133.5-135.5°.

Microanalyse: $C_7H_7N_5$

calculé	C	52.16	H	4.38	N	43.46
trouvé		51.90		4.62		43.42

SM: T probe: 105°
m/e = 161 ($[M]^+$, 18) ; 133 ($[M-28]^+$, 10) ; 119 ($[M-42]^+$, 16) ; 105 ($[M-56]^+$, 100) ; 104 (79) ; 92 (26) ; 77 (26) ; 65 (38).

RMN (CD_3OD): δ = 2.2 (s, 3H) ; 6.9-7.6 (m, 3H).

IR (KBr): ν = 760 (s) ; 820 (s) ; 1380 (w) ; 1450 (w) ; 1630 (s) ; 3260 (N-H, m) cm^{-1}.

o,o'-Diméthylazobenzène 53 [97]

On ajoute 12 g (112.1 mmoles) d'o-toluidine dans 220 ml d'HCl conc. On refroidit cette solution à 0° sur un bain de glace et y ajoute goutte à goutte une solution de 15.8 g (229 mmoles) de $NaNO_2$ dans 130 ml d'H_2O. On observe la formation d'un précipité jaune de chlorure de diazonium.

L'o,o'-diméthylazobenzène se prépare en traitant la solution du chlorure de diazonium de l'o-toluidine par une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (Cu_2O). On prépare cette solution en ajoutant 40 g de $CuSO_4 \times 4\ H_2O$ et 14.3 g de KOH à une solution contenant 170 ml d'H_2O, 53 ml d'NH_3 à 25 % et 17 g de $NH_2OH \times HCl$. Afin de pouvoir neutraliser l'acide contenu dans la solution du sel de diazonium, on ajoute à la solution de Cu_2O 178 g d'NH_3 à 25 %.

On ajoute goutte à goutte la solution du sel de diazonium à la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (Cu_2O), agitée magnétiquement à température ambiante. On observe le dégagement de N_2 et la formation d'une huile rouge. Une fois l'addition terminée, on extrait trois fois avec 300 ml d'éther, on combine les phases organiques, sèche sur Na_2SO_4 et évapore le solvant. On distille l'huile rouge résiduelle et récolte la fraction passant à 98-106°/0.05 mm de Hg qui se prend en masse lorsqu'on la refroidit à température ambiante. Cette masse de cristaux est sublimée à 40° et 0.01 mm de Hg. Rdt. 3.6 g (30.6 %)(litt. 31 % [97] de cristaux rouge sang. PF = 51-53° (litt. 55° [97]).

SM: T probe: 30°

m/e = 211 ($[M+1]^+$, 3) ; 210 ($[M]^+$,17) ; 195 ($[M-15]^+$, 2) ; 180 ($[M-30]^+$, 2) ; 167 (5) ; 165 (5) ; 119 ($[M-91]^+$, 6) ; 106 (4) ; 92 (9) ; 91 ($[M-119]^+$, 100) ; 77 (6) ; 65 (32) ; 51 (8) ; 41 (6) ; 39 (16).

RMN (CCl_4): δ = 2.7 (s, 6H) ; 7.0-7.6 (m, 8H).

7.2.2. Pyrolyses

Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115

Ce produit a été pyrolysé aux températures de 420 et 610°, aux pressions de 0.001 et 0.1 mm de Hg ainsi que dans un courant d'azote (1 et 10 mm de Hg). Température de sublimation: 140°. Durée des pyrolyses: 20-24 h.
Les produits de pyrolyse ont été identifiés en comparant leur temps de rétention et leurs spectres UV, SM et RMN avec les produits de référence. Résultats, voir tableau 1, p. 27.
Le cyano-1 cyclopentadiène est isolé en distillant (30°/0.001 mm de Hg) les produits de pyrolyse retenus dans une trappe plongeant dans N_2 liquide. L'aniline, ainsi que d'autres impuretés volatiles sont également enlevées lors de cette opération. Le résidu brun est dissout dans le chloroforme. On isole l'azobenzène et la v-triazolo[1,5-a]pyridine de cette solution en la chromatographiant sur couche épaisse (SiO_2/$CHCl_3$-MeOH 9:1).

cyano-1 cyclopentadiène 41:

t_R = 20.2 min. (carbowax 10 %, 15 min. isotherme puis 100-200°/2° par min., T inj.-dét.: 240°, débit gaz porteur H_2: 35 ml/min., diamètre colonne: 4mm, longueur: 3m).

RMN ($CDCl_3$): δ = 3.2 (m, 2H) ; 6.6 (m, 2H) ; 7.3 (m, 1H).
(litt. ($CDCl_3$): δ = 3.26 (quintuplet, 2H) ; 6.65 (m, 2H) ; 7.27 (quintuplet, 1H) [19]).

azobenzène 39:

PF = 65-66° (produit de référence: PF = 67-68°).

t_R = 15.4 min. (SE 30 20 %, isotherme 170°, T inj.-dét.: 280°, débit gaz porteur H_2: 54 ml/min., diamètre colonne: 4 mm, longueur: 3m).

UV (EtOH): λ_{max} = 317 nm (ε = 15930) et 440 nm (ε = 1230).
(litt. (EtOH): λ_{max} = 314 nm (ε = 18200) et 433 nm (ε = 1514) [95]).

v-triazolo[1,5-a]pyridine 34:

PF = 32-34° (produit de référence: PF = 33-34°).

t_R = 18.8 min. (SE 30 20 %, isotherme 170°, T inj.-dét.: 200°, débit gaz porteur N_2: 240 ml/min., diamètre colonne: 1 cm, longueur: 3m).

Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-3 pyridine 116

Ce produit a été pyrolysé à 515°, aux pressions de 0.001 et 0.1 mm de Hg et dans un courant d'azote (1 et 10 mm de Hg). Température de sublimation: 160°. Durée des pyrolyses: 20-24 h.
La technique d'isolation des produits de pyrolyse est identique à celle utilisée dans le cas de la (tétrazolyl-5)-2 pyridine 115. Tous les produits ont été identifiés en comparant leur temps de rétention et leurs spectres avec ceux d'authentiques échantillons. Résultats, voir tableau 2, p. 27.

Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-4 pyridine 117

Elle a été pyrolysée à la température de 560°, aux pressions de 0.001 et 0.1 mm de Hg ainsi que dans un courant d'azote (1 et 10 mm de Hg). Température de sublimation: 180°. Durée des pyrolyses: 20-24 h.
La technique d'isolation et de purification des produits de pyrolyse sont identiques à celles déjà décrites pour les (tétrazolyl-5)-2 et -3 pyridines 115 et 116. Résultats, voir tableau 3, p. 28.

Pyrolyse de la diazométhyl-4 pyridine 118

Elle a été pyrolysée aux températures de 400° et 560°, aux pressions de 0.001 et 0.1 mm de Hg et dans un courant d'azote (1 mm de Hg). Durée des pyrolyses: 4 h. Température de sublimation: 25°. Résultats, voir tableau 3, p. 28.

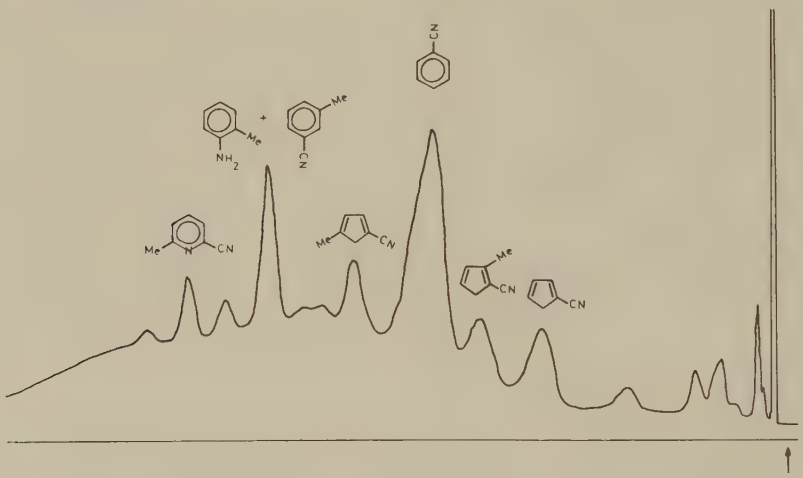
Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128

a) 0.8 g sont pyrolysés à 610° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 80°. Durée de la pyrolyse: 20 h. Les produits de pyrolyse sont dissouts dans de l'éther anhydre; on filtre et évapore le solvant et obtient un liquide brun que l'on distille (60°/0.001 mm de Hg). On obtient 0.28 g d'un liquide jaune. Ce liquide a été analysé par CPG semi-préparative. Les éluants, issus du chromatographe, sont retenus dans des tubes en verre plongeant dans N_2 liquide et ensuite dissouts dans des solvants appropriés pour une identification spectroscopique. La structure des produits a été identifiée en comparant leur temps de rétention et leur spectre IR avec ceux d'authentiques échantillons (voir tableau 5, p. 40 et figure 8, p. 88).

b) 1 g est pyrolysé à 400° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). Température de sublimation: 80°. Durée de la pyrolyse: 20 h. On dissout les produits de pyrolyse dans de l'éther anhydre, évapore le solvant et distille (60°/0.001 mm de Hg). On obtient 0.34 g d'un liquide incolore. Ce liquide a été analysé par CPG semi-préparative. Les conditions de séparation sont identiques à celles utilisées lors de la pyrolyse a) (voir tableau 5, p. 40 et figure 9, p. 88). Les produits non solubles dans l'éther sont solubilisés dans quelques ml d'un mélange de $CHCl_3$-MeOH 9:1. L'o,o'-azotoluène 53 a été identifié dans cette solution orange par chromatographie sur couche mince ($SiO_2/CHCl_3$-MeOH 9:1) en le comparant au produit de référence: R_f = 0.698.
Tous les produits ont été identifiés en comparant leur temps de rétention et leurs spectres IR avec ceux des produits de référence.

figure 8

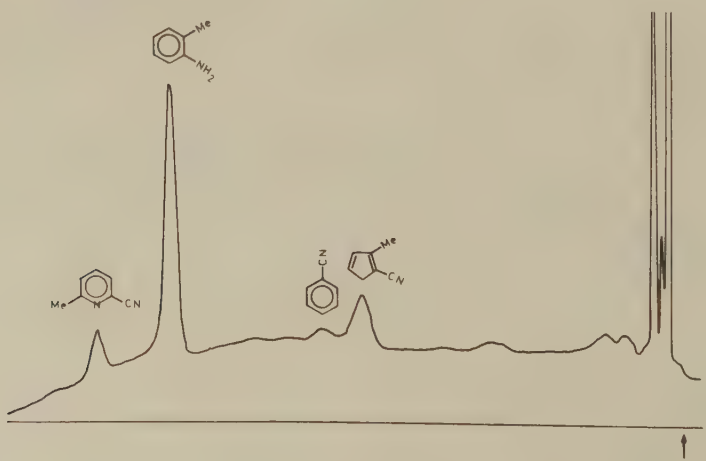
Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128 à 610° et 0.001 mm de Hg a)



a) produits chromatographiés en phase gazeuse: carbowax 10 %, 15 min. à 100°, 100-200°/2° par min., T inj.-dét.: 240°, débit gaz porteur H_2: 35 ml/min., diamètre colonne: 4 mm, longeur 3m.

figure 9

Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine 128 à 400° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur) a)



a) produits chromatographiés en phase gazeuse, les conditions de séparation sont identiques à celles décrites dans la fig. 8.

7.3. Interconversion nitrène-nitrène

7.3.1. Synthèse des précurseurs

Nitro-6 tétrazolo[1,5-a]pyridine 145 [98]

On dissout 3.5 g (29.4 mmoles) de tétrazolo[1,5-a]pyridine dans 21 ml d'H_2SO_4 à 98 % et 2.3 ml d'acide nitrique fumant (d = 1.52). On agite et chauffe à 115° pendant 8 h. On laisse refroidir, ajoute de la glace pilée et neutralise avec Na_2CO_3. Il apparaît un précipité que l'on filtre sur Büchner, lave avec un peu d'eau et recristallise dans l'EtOH acidifié par quelques gouttes d'HCl conc..Paillettes blanches; Rdt. 3.1 g (63.9 %) (litt. 80-90 % [98]). PF = 139-140° (litt. 147-148° [98]).

N-oxyde de la nicotinamide [99]

On ajoute 5 g (41 mmoles) de nicotinamide dans 50 ml d'acide acétique glacial. On chauffe jusqu'à dissolution complète et ajoute 8 ml d'H_2O_2 à 35 % refroidis à 0°. On agite et chauffe à reflux pendant 3 h 30', puis l'on distille sous pression réduite de façon à concentrer le mélange réactionnel à 30 ml environ. On le dilue par 10 ml d'eau et distille, toujours sous pression réduite, de façon à obtenir un résidu encore humide. On transfert cette substance dans un flacon Erlenmeyer et la solubilise dans un minimum d'eau chaude. On y ajoute quelques ml d'EtOH et laisse recristalliser pendant la nuit au frigidaire. On filtre, lave avec de l'EtOH, puis de l'acétone et enfin de l'éther: aiguilles blanches; Rdt. 4.1 g (72.4 %) (litt. 73-82 % [99]). PF = 290-292° (litt. déc. 291-293° [99]).

Chloro-2 nicotinonitrile

Nous avons utilisé la méthode employée par Libermann [100]. On ajoute 20 g (145 mmoles) d'N-oxyde de la nicotinamide et 43 g de PCl_5 à 58 ml de $POCl_3$ fraîchement distillés. On chauffe ce mélange à 120° pendant 1 h 30'. On laisse refroidir et verse la solution dans 500 g de glace pilée. Il se forme un précipité

que l'on essore, lave avec très peu d'eau et sèche. Les eaux - mères sont extraites avec de l'éther. Les extraits éthérés, séchés et distillés donnent une deuxième fraction. Les fractions sont réunies et sublimées à 100° et 1 mm de Hg: cristaux blancs; Rdt. 7.2 g (35.8 %) (litt. 35-39 % [101]). PF = 103-105° (litt. 105-106° [101]).

Tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143 [102]

Nous avons apporté une modification à la méthode de Pollak [102] en remplaçant l'EtOH par le DMF. La technique d'isolation est la même que celle utilisée dans la référence [102].
A 10 g (72.2 mmoles) de chloro-2 nicotinonitrile, on ajoute 5 g (76.9 mmoles) de NaN_3 dans 500 ml de DMF absolu. On chauffe à 100° pendant 24 h dans un ballon poire fermé hermétiquement. On distille le solvant au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg) et enlève les traces de DMF à la pompe à palettes (50°/0.01 mm de Hg). Le résidu est traité avec quelques ml d'eau et quelques gouttes d'HCl conc.. Il apparaît un précipité que l'on laisse reposer une heure au frigidaire. Après filtration le produit est sublimé à 140° et 0.05 mm de Hg: cristaux blancs, Rdt. 4.1 g (39.2 %) (litt. 59.5 % [102]). PF = 178-181° (litt. 183° [102]).

SM: T probe: 120°
m/e = 146 ($[M+1]^+$, 2) ; 145 ($[M]^+$, 26) ; 117 ($[M-28]^+$, 100) ; 91 ($[M-28-26]^+$, 7) ; 90 ($[M-28-27]^+$, 50) ; 76 (9) ; 65 (31) ; 63 (56) ; 53 (26) ; 52 (22) ; 38 (25).

Tétrazolo[1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N carbonitrile-8 144

Le procédé est le même que celui utilisé pour la synthèse de la molécule non marquée, exceptée la technique d'isolation qui a été modifiée.
On ajoute 100 mg (0.722 mmoles) de chloro-2 nicotinonitrile et 65.2 mg (0.794 mmoles) de $K^{15}NN_2$ (enrichi à 96 %) à 4 ml de DMF absolu. On chauffe à 80° pendant 24 h dans un ballon hermétiquement fermé. On laisse refroidir, évapore le solvant au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg) et enlève les dernières traces à la pompe à

palettes (50°/0.05 mm de Hg). On extrait le résidu avec du chloroforme, filtre et évapore le solvant: cristaux jaune-clair, Rdt. 77 mg (73 %). PF = 176-177°.

7.3.2. Pyrolyses

Pyrolyse de la nitro-6 tétrazolo[1,5-a]pyridine 145

On pyrolyse 1 g de produit à 400° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). Température de sublimation: 90°. Durée de la pyrolyse: 40 h. La pyrolyse dégage le peroxyde d'azote (N_2O_4), retenu dans la trappe plongeant dans N_2 liquide, sous la forme de cristaux bleus. On distille le peroxyde (0°/0.1 mm de Hg). Les produits de pyrolyse sont dissouts dans quelques ml d'un mélange de $CHCl_3$-MeOH 9:1. On isole de cette solution par chromatographie sur couche épaisse (SiO_2/$CHCl_3$-MeOH 9:1), l'amino-nitropyridine 148 et/ou 152, Rdt. 5 mg (0.5 %) et le cyano-2 pyrrole 150, Rdt. 18 mg (2.7 %).

amino-nitropyridine 148 et/ou 152:

SM: T probe: 100°
m/e = 139 ($[M]^+$,61) ; 109 ($[M-30]^+$, 45) ; 93 ($[M-46]^+$, 16) ; 81 (16) ; 66 (100).

IR ($CHCl_3$): ν = 670 (m) ; 870 (w) ; 1270 (m) ; 1300 (m) ; 1350 (NO_2, s) ; 1620 (NO_2, s) ; 2970 (w) ; 3430 (NH_2, w) ; cm^{-1}.

cyano-2 pyrrole 150:

SM: m/e = 92 ($[M]^+$, 100) ; 65 ($[M-27]^+$,26) ; 41 (30).

RMN ($CDCl_3$): δ = 6.1-6.3 (m, 1H) ; 6.7-7.0 (m, 2H) ; 10.1 (s, 1H). (litt. ($CDCl_3$): δ = 6.18 (m, 1H) ; 6.83 (m, 2H) ; 10.2 (s, 1H) [19]).

Pyrolyse de la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143

a) 0.15 g sont pyrolysés à 365° et 0.1 mm de Hg. Température de sublimation: 115°. Durée de la pyrolyse: 5 h. On dissout les produits de pyrolyse dans quelques ml de $CHCl_3$, filtre et évapore le solvant. On obtient 39 mg (35.4 %) d'un mélange de dicyanopyrroles, cristaux jaunes. Un spectre RMN de ce

mélange dans l'acétone-d_6 révèle la présence de trois isomères, (voir tableau 6, p. 47). Rapport 169 : 166 : 177 = 1 : 8.5 : 1.7, déterminé par intégration du spectre RMN.

dicyano-2,5 pyrrole 169:

RMN: δ = 6.5 (s, 2H) ; 10.8 (s,1H).

dicyano-2,3 pyrrole 166:

RMN: δ = 6.2 (d, J = 3, 1H) ; 6.8 (d, J = 3, 1H) ; 10.3 (s, 1H).

dicyano-2,4 pyrrole 177:

RMN: δ = 6.8 (s, 1H) ; 7.3 (s, 1H) ; 10.3 (s, 1H).

Une chromatographie sur couche épaisse (SiO_2-$CHCl_3$) permet d'isoler le dicyano-2,5 pyrrole 169 du mélanges des isomères. La séparation des isomères 166 et 177 par cette méthode est impossible.

b) 1.5 g sont pyrolysés à 365° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). Température de sublimation: 115°. Durée de la pyrolyse: 20 h. On dissout les produits de pyrolyse dans quelques ml de $CHCl_3$, filtre et évapore le solvant. On sublime le résidu à 100° et 0.01 mm de Hg. On obtient 1.24 g (82.8 %) de cristaux jaunes, mélange des isomères 169 et 166 (voir tableau 6, p. 47). Le rapport 169 : 166 = 23 : 77 a été déterminé par intégration du spectre RMN (voir figure 2, p. 46).
On sépare les deux isomères par chromatographie sur couche épaisse (SiO_2-$CHCl_3$) et les purifie par sublimation (50°/ 0.01 mm de Hg). Rdt. 169: 129 mg (8.6 %). PF = 125-127°.
Rdt. 166: 431 mg (28.8 %). PF = 98-102°.

dicyano-2,5 pyrrole 169:

SM: T probe: 90°
m/e = 117 ($[M]^+$, 100) ; 90 ($[M-27]^+$, 12) ; 65 (10) ; 53 (16).

RMN (acétone-d_6): δ = 6.5 (s, 2H) ; 10.8 (s, 1H).

IR (KBr): ν = 810 (m) ; 1190 (m) ; 2220 (CN, s) ; 2930 (m) ; 3170 (NH, m) cm^{-1}.

Raman (acétone): ν = 2234 (CN) cm^{-1} (voir figure 4, p. 49)

dicyano-2,3 pyrrole 166:

SM: T probe: 80°
m/e = 117 ($[M]^+$, 100) ; 90 ($[M-27]^+$, 6) ; 65 (4) ; 53 (3).

RMN (acétone-d_6): δ = 6.2 (d, J = 3, 1H) ; 6.8 (d, J = 3, 1H) ; 10.3 (s, 1H).

IR (KBr): ν = 770 (m) ; 1240 (m) ; 2220 (CN, s) ; 3320 (NH, m) cm^{-1}.

Raman (acétone): ν = 2219 (CN) ; 2233 (CN) cm^{-1} (voir figure 3, p. 49).

Pyrolyse de la tétrazolo[1,5-a]pyridine-1(3)-^{15}N carbonitrile-8 144

77 mg sont pyrolysés à 365° et 1 mm de Hg (N_2 gaz porteur). Température de sublimation: 115°. Durée de la pyrolyse: 7 h. Les produits de pyrolyse sont dissouts dans quelques ml de $CHCl_3$, en évaporant le solvant on obtient 39 mg (53.4 %) de cristaux jaunes. La chromatographie sur couche épaisse (SiO_2-$CHCl_3$) donne 28 mg de cristaux blancs. Un spectre RMN dans l'acétone-d_6 révèle la présence de deux isomères qui sont les dicyano-2,5 pyrroles 161/169 et dicyano-2,3 pyrroles 157/158/166. Le rapport 161/169 : 157/158/166 = 23 : 77 est déterminé par intégration du spectre RMN. On les sépare par chromatographie sur couche épaisse (SiO_2-$CHCl_3$) en éluant pendant 56 h. On récolte les deux bandes caractéristiques, extrait avec l'acétate d'éthyle et évapore le solvant.
Rdt. 161/169: 6.5 mg.
Rdt. 157/158/166: 21.5 mg.
Spectres Raman: voir tableau 7, p. 51.
SM du mélange 161/169: m/e = 118 (93.6) ; 117 (100).

Pyrolyse de la tétrazolo[1,5-a]pyridine

5 g sont pyrolysés à 730° et 0.01 mm de Hg. Température de sublimation: 100°. Durée de la pyrolyse: 12 h. Les produits de pyrolyse sont dissouts dans l'éther anhydre. On évapore le solvant et distille l'huile résiduelle à 120° et 0.01 mm de Hg. On obtient 0.72 g (15.3 %) d'une huile incolore. Les cyano-2 et -3 pyrroles sont isolés du mélange par CPG préparative.

Das stille Gesellschaftsverhältnis ist auf 25 Jahre unkündbar. Eine ordentliche Kündigung ist aber in besonderen Fällen möglich, so u.a. von Seiten des Anteilsberechtigten bei Erwerbsunfähigkeit, Tod oder unverschuldeter Notlage, von Seiten der Firma bei Fusionen oder Verkauf des Betriebes. Hingegen sind die Festlegungsfristen so vereinbart, dass die Anteilsberechtigten ihre Anteile nach sechs Jahren frei veräussern können, unter Berücksichtigung des Vorkaufsrechts der Firma. Auch bei Arbeitsplatzwechsel oder Pensionierung ändert sich nichts an dieser Fristsetzung.

Die Mitsprache- und Kontrollrechte werden von einem Beirat wahrgenommen, der aus Bezugsberechtigten, Kommanditisten- und Geschäftsleitungsvertretern zusammengestellt ist.

Im Jahre 1976 ist von der Geschäftsleitung beabsichtigt, den Maximalanteil je Mitarbeiter von gegenwärtig 5'000 auf 10'000 DM durch Zukauf aufzustocken.

ab) Kommanditistenbeteiligungen [1]

Nach Art. 600 Abs. 1 OR ist der Kommanditär als solcher zur Führung der Geschäfte der Gesellschaft weder berechtigt noch verpflichtet. Des weiteren nimmt er nach Art. 601 Abs. 1 OR am Verlust der Gesellschaft höchstens bis zum Betrage seiner Kommanditsumme teil. Während die Beschneidung der Leitungsbefugnis als nicht unbedingt im Einklang mit der Zielsetzung der Demokratisierung der Entscheidungsbefugnis steht, ergibt sich doch als Ausgleich für die sich zu beteiligenden Arbeitnehmer eine Beschränkung hinsichtlich der Uebernahme des Unternehmensrisikos.

Im folgenden werden die Merkmale der Kommanditistenbeteiligung dargestellt, und im Anschluss daran in der praktischen Anwendung aufgezeigt.

---

1) Das Wort "Kommanditist" ist in der Schweiz weniger üblich, dafür wird eher das Wort "Kommanditär" verwandt. Da diese Form der Beteiligung der Arbeitnehmer zuerst in Deutschland erprobt wurde, und hier ein deutsches Beispiel aufgezeigt wird, verwenden wir hier bevorzugt den deutschen Ausdruck

Die Aufnahme der Arbeitnehmer als Kommanditisten erfordert eine Aenderung des bestehenden Gesellschaftsvertrages. Um die damit verbundenen verfahrens- und rechtstechnischen Schwierigkeiten (z.B. Anmeldung der Gesellschafter im Handelsregister) möglichst klein zu halten, wird im allgemeinen die Anmeldung der beteiligten Arbeitnehmer im Handelsregister in Form einer Sammelkommanditisteneinlage vorgezogen.[1] Der Publizitätswirkung des Handelsregisters wird m.E. damit genüge getan, wenn die zur Geschäftsführung befugten Gesellschafter zu Beginn eines jeden Jahres die Anzahl der Kommanditisten und die Höhe ihrer Einlage als Gesamtbetrag beim Handelsregister angeben.[2]

Hinsichtlich der kapitalmässigen Zuwendung, der Auswahl der Beteiligungsberechtigten, der Festlegungsfristen, der Berechnung des verteilungsfähigen Gewinns und dessen Verteilung, der Auszahlungsmodi sowie der Kündigungsmöglichkeiten sind nach dem Grundsatz der Vertragsfreiheit im Rahmen der gesellschaftsrechtlichen Bestimmungen die Variationsmöglichkeiten sehr gross, und es wird ähnlich wie bei der stillen Beteiligung verfahren. Ausgenommen sind die Mitsprache- und Kontrollrechte, da dort besondere rechtliche Vorschriften zu beachten sind.[3]

Die praktische Anwendung einer solchen Kommanditistenbeteiligung wird anhand der Otto Kreibaum KG in Lauenstein/Hannover (Okal-Gruppe) aufgezeigt.[4] Es handelt sich dabei um ein Unternehmen der Fertighausindustrie mit einem Kapital von 36 Millionen DM bei einem Umsatz von 410 Millionen DM. In acht Produktionsstätten in Deutschland sind ca. 3'000 Beschäftigte tätig.[5]

Aus Anlass des 70. Geburtstages des Firmengründers erhielt im Januar 1972 jeder Mitarbeiter, der mindestens 1 Jahr im Betriebe tätig war, als Sonderzuwendung einen Anteil von 500 DM.[6] Eine

---

1) Vgl. auch: Schmitz, Werner: Kapitalbeteiligung des Arbeitnehmers am arbeitgebenden Unternehmen, Volkswirtschaftliche Schriften, H. 16, Berlin 1955, S. 42
2) Vgl. auch: Bulach, K.: aaO., S. 23
3) Art. 600 OR
4) Vgl. im einzelnen: Ausgewählte Modelle der Vermögensbildung III, aaO., S. 29ff
5) Diese hier angegebenen Zahlen beziehen sich auf das Jahr 1972.
6) Die darauf entfallende Lohn- und Kirchensteuer wurde gleichfalls von der Unternehmung getragen

Cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène [104]

A 20.8 g (320 mmoles) de NaN_3 on ajoute 140 ml d'acétonitrile. On agite lentement et refroidit à - 15°. On ajoute lentement à cette solution refroidie 25.4 g de chlorure d'iode (ICl) (156.3 mmoles). On laisse ensuite réagir à cette température encore 20 min. et on ajoute 25 g (138.9 mmoles) de trans-stilbène. On laisse la température atteindre 25° et on agite pendant 20 h. On verse la solution dans 280 ml de $Na_2S_2O_3$ à 5 %. Il se forme un précipité que l'on filtre et sèche à l'air: solide jaune d'erythro-azido-1 iodo-2 diphényl-1,2 éthane, Rdt. 45 g (92.8 %). PF = 108-116° (litt. 110-115° [104]).

Les 45 g (128.9 mmoles) d'erythro-azido-1 iodo-2 diphényl-1,2 éthane sont solubilisés dans 360 ml d'éther anhydre, on agite et refroidit à 0°. On ajoute ensuite 17.4 g (155.4 mmoles) de tertio-butanolate de potassium et laisse réagir à cette température pendant 14 h. On lave la phase éthérée deux fois avec 320 ml d'eau, sèche sur $MgSO_4$, filtre et évapore le solvant (0°/15 mm de Hg): solide jaune de cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène, Rdt. 20 g (70.2 %) PF = 37-47°.

SM: T probe: 70°
m/e = 193 ($[M-28]^+$, 100) ; 165 (23) ; 105 (5) ; 91 (13) ; 90 (52) ; 89 (43) ; 77 (16) ; 63 (13) ; 51 (25) ;45 (38).

IR (CCl_4): ν = 570 (w) ; 690 (s) ; 1270 (w) ; 1450 (s) ; 1490 (m) ; 1600 (w) ; 1740 (m) ; 2100 (N_3, s) ; 2920-2960 (w) ; 3030-3060 (m) cm^{-1}.

Diphényl-2,3 2H-azirine 92

On pyrolyse 4 g de cis-azido-1 diphényl-1,2 éthylène à 420° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 70°. Durée de la pyrolyse: 4 h. Le pyrolysat est solubilisé dans quelques ml d'une solution de $CHCl_3$-MeOH 9:1, et on le traite avec du charbon actif. La solution ainsi purifiée est chromatographiée sur colonne (SiO_2/éther de pétrole 40-60 - acétate d'éthyle 95:5). On obtient 1.1 g de produit brut que l'on recristallise dans l'hexane:

aiguilles jaune-pâle, Rdt. 0.68 g (19.5 %). PF = 57-59° (litt. 59-61° [104]).

SM: T probe: 60°
m/e = 193 ($[M]^+$, 100) ; 165 (37) ; 105 (13) ; 103 (10) ; 90 (87) ; 89 (87) ; 77 (23) ; 63 (37) ; 57 (33) ; 51 (40) ; 43 (50).

IR (KBr): ν = 520 (m) ; 580 (m) ; 630 (m) ; 700 (s) ; 770 (s) ; 1010 (w) ; 1080 (w) ; 1280 (w) ; 1330 (w) ; 1460 (m) ; 1500 (w) ; 1610 (w) ; 1750 (m) ; 2990 (w) ; 3040 (w) cm^{-1}.

Acide phénylbenzoylaminoacétique [105]
On dissout 10 g (66.2 mmoles) d'acide phénylaminoacétique dans 80 ml de NaOH à 10 % et on complète avec de l'eau à 170 ml. On ajoute 10 g de $NaHCO_3$ et refroidit la solution à 10°. Puis, sous bonne agitation on ajoute 10.2 g (72.8 mmoles) de chlorure de benzoyle et on laisse réagir à cette température pendant 50 min.. On filtre les impuretés et acidifie avec HCl à 10 %. On laisse reposer 1 h, filtre sur Büchner et sèche à la pompe à palettes (30°/0.1 mm de Hg): poudre blanche, Rdt. 15 g (88.8 %). PF = 186-189°.

SM: T probe: 155°
m/e = 255 ($[M]^+$, 2) ; 237 ($[M-18]^+$, 8) ; 210 ($[M-45]^+$, 15) ; 193 (10) ; 150 (10) ; 133 (27) ; 105 (100) ; 90 (3) ; 77 (36) ; 51 (8).

Diphényl-2,4 oxazoline-2 one-5 104 c [106]
A 30 g (117.6 mmoles) d'acide phénylbenzoylaminoacétique on ajoute 300 ml d'anhydride acétique et on chauffe à reflux pendant 15 min.. On laisse refroidir et verse la solution dans 500 ml d'eau. On agite pour accélérer l'hydrolyse et on ajoute de la glace pilée. Il se forme un précipité que l'on filtre sur Büchner et sèche à la pompe à palettes (30°/0.01 mm de Hg). On recristallise dans l'éther de pétrole 80-110: aiguilles blanches, Rdt. 3.8 g (13.6 %). PF = 94-96°.

SM: T probe: 125°
m/e = 238 ($[M+1]^+$, 18) ; 237 ($[M]^+$, 91) ; 209 ($[M-CO]^+$, 38) ; 193 ($[M-CO_2]^+$, 5) ; 191 (5) ; 106 (15) ; 105 (100) ; 104 (79) ; 90 (9) ; 77 (61) ; 51 (18) ; 43 (45).

IR (KBr): ν = 590 (w) ; 690 (m) ; 710 (m) ; 780 (m) ; 870 (m) ; 1020 (m) ; 1170 (doublet, m) ; 1200 (m) ; 1370 (m) ; 1460 (m) ; 1500 (w) ; 1640 (m) ; 1790 (s) ; 3060 (w) cm^{-1}.

RMN (CCl_4): δ = 2.6 (s, 1H) ; 7.4-8.4 (m, 10H).

Acide diphénylaminoacétique [107]

A 20 g (87.7 mmoles) d'acide benzilique on ajoute 10 ml de $SOCl_2$ et laisse réagir 24 h à température ambiante. L'excès de $SOCl_2$ est éliminé au "Rotovapeur" (60°/15 mm de Hg). On obtient un résidu cristallin que l'on verse par petites portions dans 90 ml d'ammoniac liquide. Une fois l'addition terminée, on évapore l'ammoniac en laissant la température atteindre 25°. Les dernières traces d'NH_3 sont éliminées au "Rotovapeur". On ajoute au résidu 60 ml d'eau et 60 ml d'HCl conc.. On filtre et lave plusieurs fois avec HCl 6 n. Le filtrat est évaporé (60°/15 mm de Hg). Le résidu est traité par 60 ml d'eau et on y ajoute $NaHCO_3$ jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de CO_2. On laisse reposer au frigidaire, filtre et sèche à la pompe à palettes (30°/0.01 mm de Hg poudre blanche, Rdt. 1.4 g (7.1 %). PF = 250-253° (litt. 253-256° [107]).

Acide diphénylbenzoylaminoacétique

Le mode opératoire est le même que celui utilisé lors de la synthèse de l'acide phénylbenzoylaminoacétique [105].
1.4 g (6.2 mmoles) d'acide diphénylaminoacétique permettent d'obtenir 1.8 g (87.1 %) d'acide diphénylbenzoylaminoacétique: poudre blanche, PF = 217-219°.

Triphényl-2,4,4 oxazoline-2 one-5 104 d

Le procédé est le même que celui utilisé pour la synthèse de la diphényl-2,4 oxazoline-2 one-5 [106].
3 g (9.1 mmoles) d'acide diphénylbenzoylaminoacétique permettent d'obtenir 0.3 g (10.5 %) de triphényl-2,4,4 oxazoline-2 one-5: cristaux blancs, PF = 120-123°.

SM: T probe: 90°
m/e = 314 ($[M+1]^+$, 1) ; 313 ($[M]^+$, 3) ; 285 ($[M-CO]^+$, 7) ; 269 ($[M-CO_2]^+$, 23) ; 252 (11) ; 223 (11) ; 207 (32) ; 180 (45) ; 165 (22) ; 149 (50) ; 122 (25) ; 105 (100) ; 78 (59) ; 77 (70) ; 57 (30) ; 51 (32) ; 43 (50).

IR (KBr): ν = 480 (w) ; 520 (w) ; 660 (m) ; 760 (doublet, m) ; 880 (m) ; 950 (s) ; 1060 (m) ; 1140 (s) ; 1290 (s) ; 1450 (m) ; 1490 (m) ; 1650 (s) ; 1730 (m) ; 1820 (s) ; 3060 (w) cm^{-1}.

Benzophénonimine [86]
5 g (48.5 mmoles) de benzonitrile sont dissouts dans 100 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte à température ambiante 53.4 mmoles de bromure de phénylmagnésium dissoutes dans de l'éther anhydre. On laisse réagir 2 h, puis filtre et verse le précipité sur un mélange de glace pilée et d'NH_4Cl. On mélange bien, ajoute de l'éther et agite pendant 30 min.. On sèche la phase organique sur Na_2SO_4, filtre et fait barboter un courant d'HCl. Il se forme le chlorhydrate de l'imine que l'on filtre et mélange à de l'éther anhydre. Cette suspension est traitée par un courant d'NH_3 qui déplace la base. On filtre l'NH_4Cl, lave avec un peu d'éther anhydre et évapore le solvant. On obtient une huile jaune que l'on distille sous pression réduite: liquide visqueux incolore, Rdt. 5.4 g (61.4 %) (litt. 70 % [86]). P E = 106-107°/0.1 mm de Hg (litt. 158°/12 mm de Hg [86]).

N-benzoyl benzophénonimine 193 b (R_1=Ph) [87]

On ajoute 2.5 g (13.8 mmoles) de benzophénonimine à 2.2 g (15.7 mmoles) de chlorure de benzoyle dans 5.6 g de pyridine. On chauffe à 100° pendant 2 h et laisse refroidir. On verse la solution dans 200 ml d'HCl 2 n. On agite bien, filtre sur verre fritté G4, lave avec un peu d'eau et recristallise dans l'EtOH: poudre blanche, Rdt. 1.6 g (40.7 %) (litt. 35.3 % [87]). PF = 108-110° (litt. 117-118° [87]).

SM: T probe: 90°
m/e = 285 ($[M]^+$, 62) ; 182 ($[M-103]^+$, 43) ; 121 (39) ; 105 (100) 77 (43) ; 51 (28) ; 32 (29).

IR (KBr): ν = 610 (m) ; 700 (w) ; 720 (w) ; 770 (m) ; 790 (m) ; 950 (w) ; 1000 (m) ; 1020 (m) ; 1050 (w) ; 1245 (m) ; 1320 (m) ; 1450 (m) ; 1480 (w) ; 1580 (m) ; 1630 (s) ; 1660 (s) ; 3060 (w) cm^{-1}.

7.4.2. Pyrolyses

Pyrolyse de la diphényl-3,4 sydnone 79 a

On pyrolyse 0.5 g de produit à 470° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 150°. Durée de la pyrolyse: 5 h. On distille le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg et récolte 200 mg d'un liquide légèrement vert. Une analyse par SM, RMN et IR permet d'affirmer qu'il s'agit du benzonitrile, à quelques impuretés près.

Pyrolyse de la phényl-3 sydnone 79 b

On pyrolyse 0.3 g de produit à 700° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 110°. Durée de la pyrolyse: 5 h. On distille le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg et récolte 87 mg d'un liquide légèrement jaune, composé uniquement de benzène, identifié par RMN et IR.

Pyrolyse de la diphényl-2,3 2H-azirine 92

On pyrolyse 0.2 g de produit à 700° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 40°. Durée de la pyrolyse: 4 h. Le pyrolysat est solubilisé dans quelques ml de $CHCl_3$ et chromatographié sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$). On récupère 102 mg de phényl-2 indole 188: aiguilles légèrement bleues, PF = 176-182° (litt. 187-188° [108]).

SM: T probe: 200°
m/e = 193 ($[M]^+$, 100) ; 192 ($[M-1]^+$, 7) ; 166 ($[M-HCN]^+$, 2) ; 165 ($[M-CH_2N]^+$, 13) ; 139 ($[M-CH_2N-C_2H_2]^+$, 2) ; 116 (2) ; 90 (10) ; 89 (10) ; 77 (2).

UV (MeOH): λ_{max} = 240 nm ($\log\varepsilon$ = 4.20) ; 309 nm ($\log\varepsilon$ = 4.34)
λ_{min} = 268 nm ($\log\varepsilon$ = 3.63).

(litt. (MeOH): λ_{max} = 240 nm ($\log\varepsilon$ = 4.23) et 309 nm ($\log\varepsilon$ = 4.39)
λ_{min} = 268 nm ($\log\varepsilon$ = 3.58) [122]).

Pyrolyse de la diphényl-2,4 oxazoline-2 one-5 104 c

On pyrolyse 0.3 g de produit à 460° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 70°. Durée de la pyrolyse: 5 h. On distille le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg et obtient 25 mg d'un liquide incolore, constitué de benzonitrile 185 et de benzaldéhyde 194 a, identifiés par RMN et IR. Le résidu non distillable est chromatographié sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$) et l'on récolte 12 mg d'une huile jaune. Les spectres SM et IR suggèrent qu'il s'agit de la N-benzoyl benzaldimine 193 a.

SM: m/e = 209 ($[M]^+$, 5) ; 163 (7) ; 121 (7) ; 106 (10) ; 105 (51) ; 104 (6) ; 103 (17) ; 85 (67) ; 83 (100) ; 77 (25) ; 47 (19).

IR (CCl_4): ν = 700 (s) ; 960 (w) ; 1010 (w) ; 1030 (w) ; 1150 (w) ; 1220 (w) ; 1330 (m) ; 1460 (w) ; 1490 (s) ; 1510 (m) ; 1590 (w) ; 1610 (w) ; 1660 (s) ; 1810 (m) ; 3060 (w) cm^{-1}.

Pyrolyse de la triphényl-2,4,4 oxazoline-2 one-5 104 d

On pyrolyse 0.2 g de produit à 800° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 90°. Durée de la pyrolyse: 4 h. On distille le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg et l'on obtient 45 mg d'un liquide constitué uniquement de benzonitrile 185, identifié par RMN et IR. Le résidu non distillable est chromatographié sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$). On obtient 24 mg de benzophénone 194 b identifiée par couche mince (SiO_2-$CHCl_3$), SM et IR: cristaux blancs, PF = 46-47°.

Pyrolyse de la N-benzoyl benzophénonimine 193 b

0.3 g de produit sont pyrolysés à 1000° et 0.001 mm de Hg. Température de sublimation: 80°. Durée de la pyrolyse: 3 h. On distille le pyrolysat à 30° et 0.01 mm de Hg. On obtient 60 mg d'un liquide incolore constitué uniquement de benzonitrile 185, identifié par RMN et IR. Le résidu non distillable est chromatographié sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$). On obtient 30 mg de benzophénone 194 b, identifiée par couche mince (SiO_2-$CHCl_3$), SM et IR: cristaux blancs, PF = 45-47°.

7.5. Contribution à l'étude des O-esters de l'acide fulminique

7.5.1. Synthèses des précurseurs et produits de référence

Hydrochlorure de l'O-méthylhydroxylamine [109]

Dans un réacteur de 3 l muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on ajoute 40 g (579.7 mmoles) de $NaNO_2$ et 100 ml d'eau. On refroidit sur un bain de glace et de sel, de façon à obtenir une température de -5°. On ajoute ensuite une solution de 90 g (473.7 mmoles) de pyrosulfite de sodium dans 200 ml d'eau, durée de l'addition: 2 min.. A ce mélange, on ajoute 150 g de glace suivis de 30 ml d'acide acétique glacial. On laisse agiter à - 5° pendant une heure. Le réacteur est ensuite enlevé du bain de glace et on ajoute une solution refroidie de 60 g de NaOH dans 100 ml d'eau. On ajoute alors goutte à goutte 138 g de diméthylsulfate, durée de l'addition 30 min.. On agite et laisse progressivement la

température atteindre 40°. On acidifie en ajoutant une solution de 100 g d'acide sulfurique conc. dans 100 ml d'eau et chauffe à reflux pendant 2 h 30'. On laisse refroidir jusqu'à température ambiante, puis on alcalinise en ajoutant une solution de 140 g de NaOH dans 200 ml d'eau. On distille par entraînement à la vapeur et récolte environ 500 ml de distillat dans un ballon contenant 50 ml d'HCl conc. et 150 ml d'eau. On évapore cette solution au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg). On obtient un résidu que l'on dissout dans 150 ml d'EtOH absolu bouillant. On laisse reposer au frigidaire, filtre, lave avec deux portions de 30 ml d'éther et sèche sur P_2O_5 et sous vide: aiguilles blanches, Rdt. 18.5 g (38.2 %) (litt. 51-56 % [109]). PF = 146-151° (litt. 148-149° [109]).

Acide méthylformhydroxamique 205 [89]

On dissout 15 g (179.6 mmoles) d'hydrochlorure d'O-méthylhydroxylamine dans une solution contenant 20 g de KOH et 150 ml d'eau. On distille et récolte le distillat dans un ballon refroidi à 0° qui contient 150 ml d'acide formique à 98 %. On évapore l'excès d'acide formique au "Rotovapeur" (100°/15 mm de Hg). Il reste une huile jaune que l'on distille sous pression réduite (15 mm de Hg). On récupère la fraction passant à 95-102°. Elle se prend en masse lorsqu'on la refroidit à température ambiante; cristaux blancs, Rdt. 10.6 g (78.7 %). PF = 35-39° (litt. 38-39° [89]).

SM: T probe: 30°
m/e = 75 ($[M]^+$, 41) ; 47 ($[M-28]^+$, 100) ; 32 ($[M-28-15]^+$, 75).

RMN (CCl_4): δ = 3.5 (s, 3H) ; 7.7 (s, 1H) ; 8.1 (s, 1H) ; 10.1 (s, 2H).

IR (CCl_4): ν = 670 (w) ; 850 (w) ; 1120 (s) ; 1380 (m) ; 1450 (m) ; 1730 (CO, s) ; 2930 (s) ; 2990 (s) ; 3200 (NH, m) cm^{-1}.

Méthylformylchloridoxime 196

Il a été synthétisé en suivant le même mode opératoire que pour la préparation du benzylformylchloridoxime 212 [110].
A 3 g (40 mmoles) d'acide méthylformhydroxamique refroidis à - 10°, on ajoute 8.6 g de PCl_5. On observe un violent dégagement d'HCl. Une fois l'addition terminée on laisse la température atteindre 25°. On verse ensuite ce mélange dans un même volume de glace. On extrait avec de l'éther, lave la phase organique avec Na_2CO_3 et sèche la phase organique sur $CaCl_2$. On filtre et distille l'éther sur une colonne "Wiedmer". Le liquide jaune résiduel est distillé à pression atmosphérique: liquide incolore, Rdt. 1.4 g (37.7 %). PE = 66-67° (litt. 68° [89]).

SM: m/e = 95 ($[M+2]^+$, 12) ; 93 ($[M]^+$, 36) ; 58 ($[M-Cl]^+$, 37) ; 31 ($[M-Cl-HCN]^+$, 100).

RMN (CCl_4): δ = 3.6 (s, 3H) ; 6.7 (s, 1H).

IR (CCl_4): ν = 660 (w) ; 900 (s) ; 1270 (m) ; 1380 (s) ; 1440 (s) ; 1590 (s) ; 2920 (s) ; 2960 (s) ; 3060 (w) cm^{-1}.

O-phénylhydroxylamine [111]

Dans un réacteur de 2.5 l on ajoute 133 g (1.41 moles) de phénol, 79 g (1.41 moles) de KOH, 960 ml d'eau et 480 ml de méthylcyclohexane. On chauffe à reflux en agitant vigoureusement et ajoute goutte à goutte une solution contenant 40 g (354 mmoles) de NH_2OSO_3H et 100 ml d'eau. On laisse refroidir et extrait avec de l'éther, lave avec NaOH dilué puis H_2O. On sèche sur $MgSO_4$, filtre et évapore l'éther au "Rotovapeur". On distille ensuite le méthylcyclohexane à 30° et 30 mm de Hg. L'huile brune résiduelle est distillée et on récolte la fraction passant à 25-27°/0.01 mm de Hg (litt. 72-72.5°/11 mm de Hg [111]); huile jaune, Rdt. 4.1 g (10.6 %) (litt. 15 % [111]).

IR (film): ν = 690 (m) ; 750 (m) ; 910 (m) ; 1480 (s) ; 1600 (s) ; 3300 (NH_2, s) ; 3420 (NH_2, s) cm^{-1}.

Acide phénylformhydroxamique

Il a été synthétisé en suivant le même mode opératoire que pour l'acide benzylformhydroxamique [110].
On ajoute 7.1 g (65.1 mmoles) d'O-phénylhydroxylamine à 6 g d'acide formique à 98 %. On chauffe à 65° pendant 2 h 30', puis on verse la solution dans un même volume de glace pilée. On extrait avec de l'éther, sèche la phase organique sur $CaCO_3$, filtre et lave avec une solution de Na_2CO_3. On acidifie la phase alcaline avec HCl conc., extrait avec de l'éther et sèche sur Na_2SO_4. On filtre et évapore le solvant: cristaux blancs, Rdt. 4 g (44.9 %). PF = 114-117°.

SM: T probe: 80°
m/e = 137 ($[M]^+$, 100) ; 109 ($[M-28]^+$, 28) ; 94 (50) ; 65 (88).

Phénylformylchloridoxime 211

Il a été synthétisé en suivant le même mode opératoire que pour le benzylformylchloridoxime 212 [110].
A 4.5 g (32.8 mmoles) d'acide phénylformhydroxamique refroidis à - 10° on ajoute 6.8 g de PCl_5. On observe un violent dégagement d'HCl. Lorsqu'on obtient une solution homogène on la verse sur un même volume de glace. On extrait avec de l'éther, lave la phase organique avec Na_2CO_3 et sèche la phase éthérée sur $CaCl_2$. On filtre et évapore le solvant (0°/15 mm de Hg). On obtient une huile brune que l'on distille. On récupère la fraction passant à 61-65°/0.01 mm de Hg; liquide incolore, Rdt. 1 g (19.8 %).

SM: m/e = 157 ($[M+2]^+$, 12) ; 155 ($[M]^+$, 36) ; 119 ($[M-HCl]^+$, 35) ; 94 (100) ; 65 (88).

IR (Et_2O): ν = 690 (m) ; 750 (s) ; 890 (m) ; 930 (m) ; 1590 (s) cm^{-1}.

N-hydroxycarbamate d'éthyle [112]

On ajoute 27.8 g (400 mmoles) de $NH_2OH \times HCl$ à une solution contenant 62.4 g de Na_2CO_3 et 190 ml d'eau. On agite vigoureusement

de façon à obtenir une suspension homogène. On ajoute ensuite avec précaution 43.4 g (400 mmoles) de chloroformiate d'éthyle de façon à ce que la température ne dépasse pas 30°. On laisse reposer 30 min.. On acidifie avec HCl conc. et extrait en continu avec de l'éther à l'aide d'un appareil "Kutscher-Steudel". La phase organique est séchée sur Na_2SO_4. On filtre et évapore le solvant: huile orange-clair, Rdt. 30.7 g (73.1 %) (litt. 94 % [112]).

SM: m/e = 105 ($[M]^+$, 9) ; 90 ($[M-15]^+$, 3) ; 77 ($[M-28]^+$, 63) ; 60 (27) ; 46 (39) ; 33 (82) ; 29 (100).

RMN (CCl_4): δ = 1.2-1.4 (t, 3H) ; 4.1-4.4 (quadruplet, 2H) ; 7.2 (s, 2H).

Iodure de benzyle [113]

A la place de chlorure de benzyle, utilisé comme produit de départ par Hauser [113], nous avons utilisé le bromure de benzyle.
A une solution contenant 26 g de KI et 120 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte 20 g (117 mmoles) de bromure de benzyle. On chauffe 1 h à reflux et on verse la solution dans 350 ml d'eau. On sépare la phase organique qui se prend en masse lorsqu'on la refroidit. On recristallise dans l'EtOH: cristaux jaunes, Rdt. 15.7 g (61.5 %) (litt. 34 % [113]). PF = 22-23° (litt. 24° [113]).

Hydrochlorure de l'O-benzylhydroxylamine [112]

On ajoute 3.85 g (36.7 mmoles) d'N-hydroxycarbamate d'éthyle et 8 g de iodure de benzyle (36.7 mmoles) à une solution contenant 2.4 g de KOH et 11 ml d'EtOH. On chauffe 5 h à reflux. On évapore le solvant au "Rotovapeur". Le résidu est extrait avec de l'éther, on évapore le solvant et obtient une huile jaune qui est l'O-benzyl N-hydroxycarbamate d'éthyle. On verse cette huile dans une solution constituée de 5.9 g de KOH et 12 ml d'eau et chauffe 1 h à reflux. On extrait avec de l'éther et acidifie la phase organique avec HCl 3 n. On évapore à sec. On recristallise dans l'acétate d'éthyle: aiguilles blanches, Rdt. 4.7 g (80.4 %). PF = 172-174° (litt. subl. 210° [114]).

SM: T probe: 100°
m/e = 123 ($[M-HCl]^+$, 3) ; 91 (100) ; 77 (14) ; 65 (23).

Acide benzylformhydroxamique [110]

A 22.7 g (184.6 mmoles) d'O-benzylhydroxylamine on ajoute 17 g d'acide formique à 98 % et on chauffe 2 h à 100°. Puis l'on verse la solution dans un même volume d'eau et extrait avec de l'éther. On traite la phase organique avec $CaCO_3$, filtre et lave avec une solution de Na_2CO_3. La phase aqueuse alcaline est acidifiée avec HCl conc.. On extrait avec de l'éther, sèche la phase organique sur Na_2SO_4, filtre et évapore le solvant: huile incolore, Rdt. 11.6 g (41.6 %) (litt. 70 % [110]).

SM: m/e = 151 ($[M]^+$, 2) ; 91 (100) ; 77 (14) ; 65 (11).

RMN (CCl_4): δ = 4.8 (s, 2H) ; 7.5 (s, 5H) ; 7.9 (s, 1H) ; 10.6 (s, 1H).

Benzylformylchloridoxime 212 [110]

A 11.6 g (76.8 mmoles) d'acide benzylformhydroxamique refroidis à - 10° on ajoute 16.1 g de PCl_5. On observe un fort dégagement d'HCl. Une fois la solution devenue homogène on la verse dans un même volume de glace. On extrait avec de l'éther, lave la phase organique avec une solution de Na_2CO_3 et sèche la phase éthérée sur $CaCl_2$. On évapore l'éther et obtient une huile jaune que l'on distille sous pression réduite (13 mm de Hg). On récolte la fraction passant à 95-98°: liquide incolore, présentant une forte odeur de sapin. Rdt. 3 g (22.7 %) (litt. 37 % [110]). PE (litt.) = 101° /11 mm de Hg [110].

SM: m/e = 171 ($[M+2]^+$, 2) ; 169 ($[M]^+$, 6) ; 91 (100) ; 77 (19) ; 65 (13).

Acétaldoxime [115]

On ajoute à une solution contenant 32.5 g (467.6 mmoles) d'hydrochlorure de l'hydroxylamine et 30 ml d'eau, 25.5 g de Na_2CO_3 dissouts dans 60 ml d'eau. On refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte une solution refroidie constituée de 20 g (454.5 mmoles) d'acétaldéhyde et de 10 ml d'eau. On agite à 0° pendant 15 h. On sature la solution avec NaCl et extrait huit fois avec 150 ml d'éther, sèche la phase organique sur $CaCl_2$, filtre, évapore le solvant. Il reste un liquide que l'on distille à pression atmosphérique. On récolte la fraction passant à 110-115°: liquide incolore, Rdt. 15.9 g (59.3 %) (litt. 80 % [115]); PE (litt.) = 112-114° [115].

SM: m/e = 59 ($[M]^+$, 100) ; 44 ($[M-15]^+$, 32) ; 42 (34).

RMN (CCl_4): δ = 1.4 (d, 3H) ; 1.5 (d, 3H) ; 6.3-6.6 (quadruplet, 1H) ; 6.9-7.2 (quadruplet, 1H) ; 9.6 (s, 1H).

Acide chloroacéthydroxamique [115]

On prépare une solution contenant 15.9 g (269.5 mmoles) d'acétaldoxime et 63 ml d'HCl à 5 %. On refroidit à 0° et on y fait barboter un courant de chlore pendant 1 h. Apparaît un précipité blanc. La solution se colore peu à peu en bleu. On laisse reposer ensuite pendant 1 h. On extrait deux fois avec 150 ml d'éther, on sature la phase aqueuse avec $(NH_4)_2SO_4$ et on extrait huit fois avec 100 ml d'éther. On combine toutes les phases organiques, lave deux fois avec de l'eau, sèche la phase éthérée sur $CaCl_2$, filtre et évapore l'éther au "Rotovapeur" (25°/15 mm de Hg): liquide incolore, Rdt. 6.5 g (25.8 %) (litt. 88 % [115]).

SM: m/e = 95 ($[M+2]^+$, 6) ; 93 ($[M]^+$, 18) ; 58 ($[M-Cl]^+$, 12) ; 43 (100) ; 41 (24).

RMN (CCl_4): δ = 1.8 (s, 3H) ; 2.0 (s, 3H) ; 9.6 (s, 1H).

N-oxyde d'acétonitrile 198 et furoxane 199 [116]

On ajoute 2.3 g (24.7 mmoles) d'acide chloroacéthydroxamique à 30 ml d'éther anhydre. On refroidit cette solution à - 15° et ajoute 3.5 ml de triéthylamine. On laisse réagir 30 min. à cette température sous bonne agitation et obtient une solution contenant un sel insoluble qui est l'hydrochlorure de la triéthylamine. L'N-oxyde d'acétonitrile est instable à température ambiante, il se décompose ou dimérise rapidement et forme le furoxane 199. Il faudra, pour enregistrer des spectres travailler le plus rapidement possible. La solution d'N-oxyde d'acétonitrile peut être conservée dans de la neige carbonique sans risque de décomposition ou de dimérisation.

N-oxyde d'acétonitrile 198:

IR (Et_2O): ν = 660 (m) ; 1730 (m) ; 1760 (m) ; 1800 (w) ; 2315 (CNO, s) cm^{-1}.

On agite ensuite la solution à 25° pendant 1 h, filtre, lave avec un peu d'éther anhydre, évapore le solvant. On obtient une huile jaune que l'on chromatographie sur colonne (SiO_2-$CHCl_3$): liquide incolore, Rdt. 30 mg (2 %).

furoxane 199:

SM: m/e = 114 ($[M]^+$, 68) ; 84 ($[M-30]^+$, 79) ; 54 (32) ; 43 (50) ; 39 (51) ; 30 (100).

IR (CCl_4): ν = 590 (m) ; 860 (w) ; 1050 (m) ; 1170 (m) ; 1390 (m) ; 1470 (m) ; 1620 (s) ; 2930 (s) ; 2970 (s) cm^{-1}.

Carbamate de méthyle 206 [117]

Nous nous sommes inspirés du mode opératoire utilisé par Gattermann [117]. Dans notre procédé, le chlorure de l'acide carbamique est formé "in situ" dans le mélange réactionnel et il réagit immédiatement avec le solvant. La technique d'isolation du

produit est identique à celle utilisée par l'auteur [117]. On mélange intimement 10 g (123.5 mmoles) de KOCN à 10 ml de MeOH et on ajoute goutte à goutte 21 ml d'HCl conc.. On agite pendant 2 h, neutralise avec Na_2CO_3 et extrait avec de l'éther. On sèche la phase organique sur $CaCl_2$, filtre et évapore le solvant: cristaux blancs, Rdt. 3.2 g (34.6 %). PF = 49-52° (litt. 52° [117]).

SM: T probe: 40°
m/e = 76 ($[M+1]^+$, 25) ; 75 ($[M]^+$, 68) ; 59 (6) ; 44 (100) ; 31 (44).

IR (CH_2Cl_2): ν = 1070 (m) ; 1110 (m) ; 1250 (m) ; 1430 (m) ; 1580 (s) ; 1720 (s) ; 3420 (NH_2, m) ; 3520 (NH_2, m) cm^{-1}.

Acide acéthydroxamique 204 [118]

On ajoute 20 g (287.8 mmoles) d'hydrochlorure d'hydroxylamine à 58 g d'anhydride acétique. On chauffe à 110° pendant 1 h. Une fois le sel de l'hydroxylamine solubilisé on laisse refroidir et dilue avec de l'eau. On neutralise avec une solution de Na_2CO_3 puis ajoute à cette solution un excès d'acétate cuivrique. Il se forme un précipité vert que l'on filtre et sèche. Ce précipité est mis en suspension dans 200 ml d'éthanol absolu. On fait passer un courant d'H_2S (préparé dans un appareil de Kipp) pendant 30 min.. On filtre, évapore le solvant et obtient une huile brune que l'on chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$-MeOH 8:2). On obtient des cristaux jaunes que l'on sublime à 85° et 0.01 mm de Hg: cristaux blancs, Rdt. 3.1 g (14.4 %). PF = 74-80° (litt. 86-88° (anhydre) [119]).

SM: T probe: 70°
m/e = 75 ($[M]^+$, 28) ; 60 ($[M-15]^+$, 17) ; 43 (100).

IR (KBr): ν = 350 (w) ; 440 (m) ; 570 (m) ; 990 (m) ; 1100 (m) ; 1380 (w) ; 1570-1670 (large, s) ; 2800 (s) ; 3200 (s) cm^{-1}.

Cyanoiminocarbonate de méthyle 202 et diiminooxalate de méthyle 203 [89]

On dissout 50 g (769.2 mmoles) de KCN dans 300 ml d'eau et 100 g de MeOH. On agite et refroidit à - 5°. On fait barboter du chlore dans la solution. On arrête l'addition du chlore une fois la solution devenue neutre. On extrait avec de l'éther, lave la phase organique trois fois avec de l'eau, sèche sur $CaCl_2$ et évapore l'éther et l'excès de chlorure de cyanogène au "Rotovapeur" (0°/15 mm de Hg). Il reste un liquide orange que l'on distille sous pression réduite (22 mm de Hg). On récolte deux fractions; la première, passant à 28-30° (litt. 33-34°/22 mm de Hg [89]) est le cyanoiminocarbonate de méthyle, Rdt. 0.9 g (2.8 %). La seconde, passant à 43-45° (litt. 54-55°/22 mm de Hg [89]) est le diiminooxalate de méthyle, Rdt. 2.4 g (5.4 %).

cyanoiminocarbonate de méthyle 202:

SM: m/e = 84 ($[M]^+$, 2) ; 69 ($[M-15]^+$, 3) ; 58 ($[M-26]^+$, 59) ; 54 ($[M-30]^+$, 100) ; 53 ($[M-31]^+$, 62) ; 43 (5).

IR (CCl_4): ν = 700 (m) ; 930 (s) ; 980 (s) ; 1200 (s) ; 1320 (s) ; 1380 (w) ; 1460 (m) ; 1650 (s) ; 2260 (CN, m) ; 2980 (m) ; 3360 (NH, s) cm^{-1}.

RMN (CCl_4): δ = 3.5 (s, 3H) ; 9.5 (s, 1H).

diiminooxalate de méthyle 203:

SM: m/e = 116 ($[M]^+$, 2) ; 101 ($[M-15]^+$, 20) ; 86 ($[M-30]^+$, 20) ; 85 ($[M-31]^+$, 3) ; 58 (100) ; 54 (34) ; 43 (7).

IR (CCl_4): ν = 700 (w) ; 860 (s) ; 930 (s) ; 970 (m) ; 1090 (s) ; 1200 (s) ; 1330 (s) ; 1380 (w) ; 1460 (m) ; 1650 (s) ; 2980 (m) ; 3350 (NH, s) cm^{-1}.

RMN (CCl_4): δ = 3.5 (s, 6H) ; 8.2 (s, 2H).

N-chloro iminocarbonate de méthyle [120]

On mélange 40 g (615.4 mmoles) de KCN, 40 g de NaOH, 300 g d'eau et150 ml de MeOH. On refroidit cette solution à - 5° et y fait barboter du chlore. On arrête l'addition du gaz sitôt que le papier indicateur "Lackmus" vire au rouge. On sépare dans une ampoule à décantation la phase huileuse, on la lave avec une solution tiède de NaOH et sèche la phase organique sur K_2CO_3. On obtient un liquide incolore que l'on distille sous pression réduite: huile incolore, Rdt. 23.4 g (30.8 %). PE = 59-61°/15 mm de Hg (litt. 63-64°/13 mm de Hg [121]).

SM: m/e = 125 ($[M+2]^+$,10) ; 123 ($[M]^+$,30) ; 89 ($[M-Cl]^+$, 19) ; 59 (95) ; 58 (100) ; 44 (81).

Iminocarbonate de méthyle 201 [120]

On dissout 65.7 g de KOH dans 363 ml d'eau et on y ajoute 24.1 g de As_2O_3. On refroidit cette solution que l'on verse dans une ampoule à décanter de 1 l. On y ajoute 23.4 g (189.5 mmoles) de N-chloro iminocarbonate de méthyle. On agite violemment, extrait avec de l'éther, sèche la phase organique sur KOH, filtre et distille le solvant sur une colonne à fractionner "Vigreux". Le liquide résiduel est distillé sous pression réduite (36 mm de Hg): liquide incolore, Rdt. 9.7 g (57.5 %). PE = 35-37°/36 mm de Hg.

SM: m/e = 89 ($[M]^+$, 27) ; 59 ($[M-30]^+$, 95) ; 58 ($[M-31]^+$, 83) ; 44 (100).

RMN (CCl_4): δ = 3.4 (s, 6H) ; 5.6 (s, 1H).

IR (CCl_4): ν = 620 (w) ; 640 (w) ; 900 (s) ; 1200 (m) ; 1340 (s) ; 1460 (s) ; 1660 (s) ; 2980 (s) ; 3360 (NH, m) cm^{-1}.

Essai de synthèse d'un produit d'addition du fulminate 197 avec H_2O

1 g de méthylformylchloridoxime 196 est dissout dans 15 ml d'éther refroidis à - 20°. On y ajoute KOH pulvérisé et on observe aussitôt la formation de l'odeur caractéristique des isonitriles. On laisse réagir pendant 30 min. en élevant graduellement la température jusqu'à - 5°. On ajoute ensuite 15 ml d'eau et

laisse réagir sous bonne agitation à 25° pendant 2 h. On sépare la phase éthérée, neutralise la phase aqueuse et on extrait plusieurs fois avec de l'éther. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4. On évapore le solvant et l'on obtient 90 mg (11.2 %) de cristaux blancs. PF = 42-48°.

SM: T probe: 40°
m/e = 75 ($[M]^+$, 100) ; 59 (11) ; 45 (13).

IR (CH_2Cl_2): ν = 750 (s) ; 1190 (w) ; 1380 (w) ; 1460 (w) ; 1610 (m) ; 1730 (m) ; 2930 (s) ; 2960 (s) ; 3450 (w) ; 3600 (w) cm^{-1}.

Une chromatographie sur couche mince (SiO_2-CH_2Cl_2) révèle que le produit isolé dans cette réaction possède un R_f et une fluorescence identiques à ceux du carbamate de méthyle 206, pris comme référence. On constate également une similitude de ses spectres SM et IR avec ceux du produit de référence 206. Par contre une étude comparative par CPG de ce produit avec des échantillons authentiques de carbamate de méthyle 206, d'acide méthylformhydroxamique 205 et d'acide acéthydroxamique 204 indique une nette différence dans leur temps de rétention (voir tableau 10, p. 68).

8. Bibliographie

[1] W. M. Jones, R. C. Joines. J. A. Myers, T. Mitsuhashi, K. E. Krajca, E. E. Waali, T. L. Davis et A. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. 95, 826 (1973).

[2] U. H. Brinker et W. M. Jones, Tetrahedron Letters, 577 (1976).

[3] a) R. C. Joines, A. B. Turner et W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 91, 7754 (1969).
b) J. A. Myers, R. C. Joines et W. M. Jones, ibid. 92, 4740 (1970).
c) C. Wentrup et K. Wilczek, Helv. 53, 1459 (1970).
d) P. Schissel, M. E. Kent, D.J. McAdoo et E. Hedaya, J. Amer. chem. Soc. 92, 2147 (1970).

[4] F. O. Rice et J. D. Michaelsen, J. Phys. Chemistry, 66, 1535 (1962).

[5] W. D. Crow et C. Wentrup, Tetrahedron Letters, 6149 (1968).

[6] W. D. Crow et C. Wentrup, Chem. Commun. 1387 (1969).

[7] E. Hedaya et M. E. Kent, J. Amer. chem. Soc. 93, 3283 (1971).

[8] T. T. Coburn et W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 96, 5218 (1974).

[9] C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, p. 173-251 (1976).

[10] R. Gleiter, W. Rettig et C. Wentrup, Helv. 57, 2111 (1974).

[11] T. Mitsuhashi et W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 94, 677 (1972).

[12] C. Wentrup, Tetrahedron, 27, 367 (1971).
C. Wentrup et W. D. Crow, ibid. 27, 361 (1971).

[13] a) C. Mayor et C. Wentrup, J. Amer chem. Soc. 97, 7467 (1975).
b) N. M. Lân et C. Wentrup, Helv. 59, 2068 (1976).

[14] W. D. Crow et C. Wentrup, Tetrahedron Letters, 1082 (1968).

[15] C. Wentrup, Chem. Commun. 1386 (1969).

[16] W. D. Crow et C. Wentrup, Tetrahedron Letters, 4379 (1967); ibid. 5569 (1968).

[17] C. Wentrup, Thèse, Canberra (Australie) (1969).

[18] E. Hedaya, M. E. Kent et D. W. McNeil, Tetrahedron Letters, 3415 (1968).

[19] C. Wentrup et W. D. Crow, Tetrahedron, 26, 3965 (1970); ibid. 27, 880 (1971).
[20] C. Wentrup, travail non publié.
[21] C. Wentrup, C. Thétaz et R. Gleiter, Helv. 55, 2633 (1972).
[22] C. Wentrup et W. D. Crow, Tetrahedron, 26, 4915 (1970).
[23] C. Wentrup, Helv. 55, 565 (1972).
[24] C. Wentrup et A. Chollet, travail non publié.
[25] W. D. Ollis et C. A. Ramsden, "Advances in Heterocyclic Chemistry", A. R. Katritzky rèd. Academic Press, New York, 19, 1 (1976).
[26] W. Baker, W. D. Ollis et D. Poole, J. Chem. Soc. 307 (1949); ibid. 1542 (1950).
[27] W. Baker et W. D. Ollis, Chem. Ind. (London), 910 (1955).
[28] A. R. McCarthy, W. D. Ollis et C. A. Ramsden, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 624 (1974).
[29] H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr et F. C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2581 (1970).
[30] M. J. S. Dewar et I. J. Turchi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 548 (1976).
[31] C. H. Krauch, J. Kuhls et H. J. Piek, Tetrahedron Letters, 4043 (1966).
[32] Y. Huseya, A. Chinone et M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1667 (1971); ibid. 45, 3202 (1972).
[33] C. S. Angadiyavar et M. V. George, J. Org. Chem. 36, 1589 (1971).
[34] M. Märky, H.-J. Hansen et H. Schmid, Helv. 54,1275 (1971).
[35] H. Gotthard et F. Reiter, Tetrahedron Letters, 2749 (1971).
[36] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen et H. Schmid, Helv. 55, 748 (1972).
[37] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chalpoupka, H.-J. Hansen et H. Schmid, Helv. 56, 1679 (1973).
[38] a) K. Isomura, S. Kobayashi et H. Taniguchi, Tetrahedron Letters, 3499 (1968).
b) L. A. Wendling et R. G. Bergman, J. Org. Chem. 41, 831 (1976).
[39] G. L'abbé et G. Mathys, J. Org. Chem. 39, 1778 (1974).
[40] G. L'abbé, Chem. Rev. 68, 345 (1968).
[41] L. K. Dyall et J. E. Kemp, J. Chem. Soc. B. 976 (1968).

[42] R. A. Abramovitch et E. P. Kyba dans "The Chemistry of the Azido Group" S. Patai, Ed. Interscience New York, N. Y. 1971, p. 221.

[43] a) W. Steglich, P. Gruber, H.-U. Heininger et F. Kneidl, Chem. Ber. 104, 3816 (1971).
b) S. Götze, B. Kübel et W. Steglich, Chem. Ber. 109, 2331 (1976).
c) S. Götze et W. Steglich, Chem. Ber. 109, 2327 (1976).

[44] C. H. Boyer, J. De Jong, J. Amer. chem. Soc. 91, 5929 (1969).

[45] C. A. Green et L. A. Singer, Tetrahedron Letters, 5093 (1969).

[46] C. H. Boyer et W. Beverung, Chem. Commun. 1377 (1969).

[47] J. U. Nef, Ann. Chem. 280, 291 (1884).

[48] a) Ch. Grundman et P. Grünanger dans "The Nitrile Oxides", Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York, 1971, p. 54.
b) H. Wieland et B. Rosenfeld, Ann. Chem. 484, 236 (1930).

[49] J. U. Nef, Ann. Chem. 280, 340 (1894).

[50] S. W. Benson , F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh, Chem. Rev. 279 (1969).

[51] C. Wentrup, Tetrahedron, 30, 1301 (1974).

[52] W. S. McEwan et M. W. Rigg, J. Amer. chem. Soc. 73, 4725 (1951).
M. M. Williams, W. S. McEwan et R. A. Henry, J. Phys. Chem. 61, 261 (1957).

[53] D. Bethell et D. Whittaker, J. Chem. Soc. B. 778 (1966).

[54] D. Bethell, D. Whittaker et J. D. Callister, J. Chem. Soc. 2466 (1965).

[55] a) "JANAF Thermochemical Tables" (deuxième Ed.), D. R. Stull et H. Prophet réd. NSRDS-NBS 37, U. S. Department of Commerce (1971).
b) A. H. Laufer et H. Okabe, J. Phys. Chem. 76, 3504 (1972) et J. Amer. chem. Soc. 93, 4137 (1971).
c) "Kinetic Data on Gaz Phase Unimolecular Reactions", NSRDS-NBS 21, U. S. Department of Commerce (1970).

[56] M. J. S. Dewar et N. Trinajstic, Croat. Chim. Acta, 42, 1 (1970).

[57] R. B. Turner, W. R. Meador, W. von E. Doering, L. H. Knox, J. R. Mayer et D. W. Wiley, J. Amer. chem. Soc. 79, 4127 (1957).

[58] G. Vincow, H. J. Dauben, F. R. Hunter et W. V. Volland, J. Amer. chem. Soc. 91, 2823 (1969).

[59] K. F. Seal et A. G. Gaydon, Proc. Phys. Soc. 89, 459 (1966).

[60] S. W. Benson, J. Chem. Educ. 42, 502 (1965).

[61] T. L. Cottrell, "The Strenghts of Chemical Bonds", Butterworths, 1958, p. 278.

[62] P. Gray et T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc. A235, 481 (1956).

[63] B. L. Evans, A. D. Yoffe et P. Gray, Chem. Rev. 59, 515 (1959).

[64] H. Okabe et A. Mele, J. Chem. Phys. 51, 2100 (1969).

[65] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shieh, P. G. Werness et J. L. Wood, J. Amer. chem. Soc. 95, 7878 (1973).

[66] O. C. Dermer et G. E. Ham: "Ethylenimine and others aziridines", New York, Academic Press, 1969, p. 89.

[67] M. J. S. Dewar et N. Trinajstic, Theoret. Chim. Acta, 17, 235 (1970).

[68] C. Wentrup, C. Mayor et R. Gleiter, Helv. 55, 2628 et 3066 (1972).

[69] W. D. Crow, M. N. Paddon-Row et D. S. Sutherland, Tetrahedron Letters, 2239 (1972).

[70] R. Huisgen, D. Vossius et M. Appl, Chem. Ber. 91, 1 (1958).

[71] W. von E. Doering et R. A. Odum, Tetrahedron, 22, 81 (1966).
R. A. Odum et G. Wolf, Chem. Commun. 360 (1973).

[72] C. Wentrup et C. Thétaz, J. Amer. chem. Soc. 98, 1258 (1976).

[73] C. D. Gutsche, G. L. Bachman, W. Udell et S. Bäuerlein, J. Amer. chem. Soc. 93, 5172 (1971).
P. F. Alewood, P. M. Kazmaier et A. Rauk, ibid. 95, 5466 (1973).
H. F. Schaefer, III, Chem. Brit. 11, 227 (1975).

[74] Nguyen Mong Lân, Travail de diplôme, Lausanne (1973).

[75] W. D. Crow, A. N. Khan et M. N. Paddon-Row, Aust. J. Chem, 28, 1741 (1975).
W. D. Crow et M. N. Paddon-Row, ibid. 28, 1755 (1975).
W. D. Crow, A. N. Khan, M. N. Paddon-Row et D. S. Sutherland, ibid. 28, 1763 (1975).

[76] J. W. de Haan et H. Kloosterziel, Rec Trav. Chim. 87, 298 (1968).
V. A. Mironov, A. P. Ivanov, Ya. M. Kimelfeld et A. A. Akhrem, Tetrahedron Letters, 3985 (1969).
[77] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 89, 1458 (1967).
[78] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. von Nostrand Company, Inc. New York, 1945, p. 279.
[79] B. D. Alpert, A. W. Mantz et K. Narahary, J. Mol. Spectroscopy 39, 159 (1971).
[80] R. Harder et C. Wentrup, J. Amer. chem. Soc. 98, 1259 (1976).
[81] Ch. Grundman et P. Grünanger dans " The Nitrile Oxides", Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York, 1971, p. 62.
[82] Ch. Grundman et P. Grünanger dans " The Nitrile Oxides", Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York, 1971, p. 41.
[83] K. Isomura, M. Okado et T. Taniguchi, Chem. Lett. 629 (1972).
[84] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, G. E. Gymer et C. W. Rees, Chem. Commun. 1518 (1971).
[85] D. F. Veber et W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 86, 4152 (1964).
[86] C. Mouren et G. Mignonac, Compt. rend. Acad. Sci. (Paris), 156, 1803 (1913).
[87] G. Reddelien et H. Danilof, Chem. Ber. 54, 3132 (1921).
[88] C. Grundman et R. Richter, travail non publié; K. W. Schulze, Diss. Technische Hochschule, Stuttgart, 1967 (cités dans la référence [82].
[89] H. C. Biddle, Am. Chem. J. 33, 60 (1905); ibid. 35, 346 (1906)
[90] W. Reichen et C. Wentrup, Helv. 59, 2618 (1976).
[91] B. Brouwer-Van Straaten, D. Solinger, C. Van de Westeringh et H. Velstra, Rec. trav. chim. 77, 1129 (1958).
[92] H. G. Biedermann et H. G. Schmidt, Z. Naturforsch. 28b, 378 (1973).
[93] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen et T. Walker, J. Chem. Soc. 1094 (1952).
[94] J. H. Boyer, R. Borgers et L. T. Wolford, J. Amer. chem. Soc. 79, 678 (1957).

[95] Données dans "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Company, 52ème Ed., 1974, p. B-181 et B-182.

[96] W. E. Feely, G. Evarrega et E. M. Beavers, "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, John Wiley and Sons, New York, 1973, p. 269.

[97] F. Meyers et E. Tramedach, Ann. Chem. 320, 125 (1902).

[98] T. Sasaki, K. Kanematsu et M. Murata, Tetrahedron, 27, 5121 (1971).

[99] E. C. Taylor et A. J. Crovetti, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 704.

[100] D. Libermann, N. Rist, F. Grumbach, S. Cals, M. Moyeux et A. Rouaix, Bull. Soc. chim. France, 694 (1958).

[101] E. C. Taylor et A. J. Crovetti, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 166.

[102] A. Pollak, S. Polanc, B. Stanovnik et M. Tisler, Monatsh. Chem. 103, 1591 (1972).

[103] W. Baker, W. D. Ollis et V. D. Poole, J. Chem. Soc. 307 (1949).

[104] F. W. Fowler, A. Hassner et L. A. Levy, J. Amer. chem. Soc. 89, 2077 (1967).

[105] A. W. Ingersoll et R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 44, 2930 (1922).

[106] H. E. Carter, "Organic Reactions", vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1947, p. 198.

[107] L. Call, Monatsh. Chem. 101, 228 (1970).

[108] H. M. Kissman, D. W. Farnsworth et B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 74, 3948 (1952).

[109] H. Hjeds, Acta. Chem. Scand. 19, 1764 (1965).

[110] H. C. Biddle, Ann. Chem. 310, 1 (1900).

[111] C. L. Bumgardner et R. L. Lilly, Chem. Ind. (london), 559 (1962).

[112] A. T. Fuller et H. King, J. Chem. Soc. 963 (1947).

[113] G. H. Coleman et C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 50, 1193 (1928).

[114] G. Borgigia et L. Cambi, Atti. Accad. Naz.Lincei, (Roma), serie VIII, vol. XXXIX, fasc. 1-2, p. 1 (1965).

[115] H. Wieland, Chem. Ber. 40, 1676 (1907).
[116] G. Zinner et H. Günther, Angew. Chem. 76, 440 (1964).
[117] L. Gattermann, Ann. Chem. 244, 29 (1888).
[118] A. Miolati, Chem. Ber. 25, 699 (1892).
[119] G. Scheuing et A. Hensle, Ann. Chem. 440, 88 (1924).
[120] T. Sandmeyer, Chem. Ber. 19, 862 (1886).
[121] J. Houben et E. Schmidt, Chem. Ber. 46, 2447 (1913).
[122] M. J. Kamlet et J. C. Dacons, J. Org. Chem. 26, 220 (1961).

9. Résumé

Nous avons synthétisé les (tétrazolyl-5)-2, -3 et -4 pyridines, la diazométhyl-4 pyridine et la (tétrazolyl-5)-2 méthyl-6 pyridine, toutes précurseur d'un pyridylcarbène. Nous les avons pyrolysées à plusieurs températures et pressions. Nous avons examiné leur réarrangement en focalisant notre attention sur les rendements en produits de pyrolyse, l'azobenzène 39 et le cyano-1 cyclopentadiène 41. Ces résultats combinés avec le profil énergétique de la réaction pyridylcarbène-phénylnitrène, obtenu grâce à des calculs thermochimiques, nous ont permis de mettre en évidence dans ces réactions la notion d'activation chimique et de déterminer les facteurs influençant le réarrangement carbène-nitrène.

Nous avons synthétisé et pyrolysé la tétrazolo[1,5-a]pyridine carbonitrile-8 143 et la nitro-6 tétrazolo[1,5-a]pyridine 145 dans le but d'étudier leur réarrangement en phase gazeuse, en particulier les réactions d'expansion et de contraction du cycle. Une étude par marquage avec l'azote ^{15}N de la tétrazolo[1,5-a] pyridine carbonitrile-8 a permis de mettre en évidence un mécanisme de contraction direct du cycle qui forme un C-nitrile 156/165.

Nous avons synthétisé et pyrolysé en phase gazeuse des sydnones, 2H-azirines et oxazolinones. Les sydnones éliminent une molécule de CO_2 sans former d'intermédiaire nitrile-imine. Les produits isolés sont: le benzène 124 (rendement 63 %) dans le cas de la phényl-3 sydnone 79 b, et le benzonitrile 185 (rendement 95 %) dans le cas de la diphényl-3,4 sydnone 79 a.
La diphényl-2,3 2H-azirine 92 forme un vinylnitrène 96 qui se trappe intramoléculairement par insertion C-H aromatique et donne le phényl-2 indole 188.
Les oxazoline-2 ones-5 104 c et 104 d éliminent une molécule de CO. Elles forment une N-benzoyl imine 193 a ou 193 b respectivement qui se scinde thermiquement en benzonitrile 185 et benzaldéhyde 194 a ou benzophénone 194 b respectivement.

Nous avons synthétisé une série de formylchloridoximes et étudié la réaction de déhydrohalogénation décrite par Biddle [89]. Ces réactions ne forment pas d'intermédiaires fulminates. La formation des produits obtenus, isolés et identifiés, demeure inexplicable.

Lausanne, le 30 octobre 1976